N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

-PARIS VI-

par

MICHEL FOURNIER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse :

Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent.

---

15 MARS 1976

Soutenue le 1976 devant la Commission d'Examen.

MM. Y. JEANNIN, président
J. LEFEBVRE
B. TREMILLON
JC. MAIRE
JP. LAURENT
examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

– PARIS VI –

par

MICHEL FOURNIER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : *Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent.*

Soutenue le devant la Commission d'Examen.

MM. Y. JEANNIN, président
J. LEFEBVRE
B. TREMILLON
JC. MAIRE
JP. LAURENT
examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des polyanions et polycations inorganiques, laboratoire associé au CNRS, sous la direction de Monsieur le Professeur SOUCHAY. Qu'il me soit permis d'honorer sa mémoire.

Monsieur le Professeur Y. JEANNIN, qui assure maintenant la direction du laboratoire, m'a permis de terminer cette thèse dans les meilleures conditions. Je le remercie sincèrement de ses nombreux conseils qui m'ont permis de rendre cet exposé plus clair.

Je remercie Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE de l'attention qu'il a portée à ce travail au cours des discussions que nous avons eues ensemble.

Monsieur le Professeur B. TREMILLON a parrainé ce travail, et m'a manifesté un intérêt constant ; je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur J.C. MAIRE m'a accueilli dans son laboratoire pour m'initier à la spectroscopie Mössbauer. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée et pour l'atmosphère cordiale dont il m'a entouré.

Je remercie Monsieur J.P. LAURENT, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie René MASSART de l'aide constante et profondément amicale qu'il m'a toujours apportée dans la réalisation de cette thèse. Ses qualités de chercheur et d'expérimentateur resteront pour moi un modèle.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades du laboratoire, en particulier René THOUVENOT, Claude DELTCHEFF et J.P. LAUNAY, pour les discussions longues et souvent animées au cours desquelles se sont précisées nos idées sur le comportement des hétéropolyanions.

Que tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle de cette thèse, et plus particulièrement Paule et Catherine, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

"Réduire avec habileté les corps en leurs parties constituantes, en découvrir les propriétés, les composer de diverses manières, tel est l'objet et le but principal de toute la Chimie.

La difficulté de faire ces opérations avec toute l'exactitude qu'elles exigent, ne peut être inconnu que de ceux qui ne les ont jamais entreprises, ou qui n'y ont apporté qu'une légère attention."

K.W. SCHEELE (Traité Elémentaire de l'Art et du Feu).

Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent.

A

Françoise

et

Isabelle

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548114_0030

A

la mémoire de

Pierre SOUCHAY

Sommaire:

INTRODUCTION

Page

AVANT-PROPOS : Rappels sur le comportement des 12-hétéropolyanions du molybdène et d'ions mixtes qui en dérivent 5

CHAPITRE I

DEGRADATION DES 12-MOLYBDOHETERATES EN MILIEU FAIBLEMENT ACIDE 11

I-A : Hydrolyse des acides α-12-molybdosiliciques et germaniques 12

A-1 : dégradation de l'acide α-12-molybdosilicique en milieu faiblement acide 12

A-2 : dégradation de l'acide α-12-molybdogermanique 21

I-B : Préparation et étude des 11-molybdosilicates, germanates et phosphates 28

B-1 : préparation des sels d'ammonium des ions X Mo_{11} 29

B-2 : analyses 30

B-3 : titrage protométrique des sels d'ammonium 36

B-4 : réaction avec les cations des métaux de transition 39

B-5 : étude polarographique 41

B-6 : spectrophotométrie 42

I-C : Préparation et étude des 9-molybdosilicates, germanates et phosphates 50

C-1 : préparation des 9-molybdosilicates, germanates ou phosphates d'ammonium ou de sodium 50

C-2 : analyses

C-3 : courbe de titrage protométrique 53
C-4 : réaction sur les cations des métaux de transition 54
C-5 : polarographie 58
C-6 : spectrophotométrie 58

I-D : Préparation d'un autre ion 9-molybdophosphate, monomère de l'ion 18-molybdo-2-phosphate 58

D-1 : préparation du 9-molybdophosphate de sodium 59
D-2 : analyse 59

I-E : Considérations structurales et isoméries. Comparaison avec les dérivés analogues du tungstène 62

E-1 : rappels succints sur les données récentes des hétéropolyanions du tungstène 62
E-2 : nature des isomères 11 et 9 molybdosilicates, germanates et phosphates 64
E-3 : relations structurales entre les séries 9, 11 et 12 66
E-4 : nature structurale des protons constitutifs des ions 69

I-F : Conclusion 71

CHAPITRE II

ETUDE DE NOUVEAUX COMPOSES MIXTES METALLO (III) OU (IV)-MOLYBDOSILICATES OU PHOSPHATES *73*

II-A : 1 chromo(III)-11-molybdo-1-silicate phosphate 74

A-1 : mise en évidence 74
A-2 : préparations 75
A-3 : analyses 77
A-4 : titrages protométriques 79
A-5 : comportement polarographique et spectrophotométrique 81
A-6 : dérivés réduits à 2, 4 et 6 électrons 85

II-B : 1-stanno(IV)-11-molybdo-1-silicate et 1-titano(IV)-11-molybdosilicate 89

B-1 : mise en évidence 89
B-2 : préparations et analyses 91
B-3 : titrages protométriques 95
B-4 : étude polarographique et spectrophotométrique 96
B-5 : dérivés réduits II et IV 98
B-6 : évolution du dérivé n = IV 101

B-7 : étude par effet Mossbauer 101
B-8 : considérations structurales sur les 1-stanno(IV) et 1-chromo(III)-11 molybdosilicates 102

II-C : 1-lanthano(III) ou bismutho(III)-22-molybdosilicate et phosphate 103

C-1 : mise en évidence 103
C-2 : préparations 104
C-3 : analyses 107
C-4 : stabilité en solution aqueuse 109
C-5 : titrage protométrique 111
C-6 : polarographie 115
C-7 : spectrophotométrie 116
C-8 : interprétation structurale 119

II-D : 3-tungsto(VI)-9-molybdosilicate, germanate ou phosphate 122

D-1 : préparations 122
D-2 : analyses 123
D-3 : comportement polarographique 126
D-4 : réduction - diagramme potentiel pH 128
D-5 : spectrophotométrie 131
D-6 : 3-ferro(III)-9-molybdosilicate, germanate 132
D-7 : discussion structurale sur l'arrangement des composés XMo_9M_3 133

II-E : Conclusion. 134

CHAPITRE III

REDUCTION CHIMIQUE DES 12-MOLYBDOSILICATES, GERMANATES, PHOSPHATES PAR L'ETAIN(II), LE TITANE(III) OU LE CHROME(II) *135*

III-A : Réduction des acides 12-molybdosiliciques par $SnCl_2$ 136

A-1 : étude préliminaire de la réduction de l'isomère α ; détermination des conditions expérimentales 136
A-2 : action du chlorure stannique sur l'acide IV_α 139
A-3 : étude de la formation du complexe β-IV-$SiMo_{11}Sn$ 140
A-4 : préparation et analyse de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ 142
A-5 : évolution du distanno-décamolybdosilicate réduit, α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, en solution aqueuse 144
A-6 : estimation de la composition de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ 147

A-7 : comportement polarographique et oxydo-réduction des composés α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ 148
A-8 : étude par effet "Mossbauer" 153
A-9 : réduction de l'acide β-$SiMo_{12}$ par le chlorure stanneux 156

III-B : Réduction d'autres hétéropolyanions molybdiques par le chlorure stanneux 156

III-C : Réduction de l'acide α-12-molybdosilicique par le titane(III) et le chrome(II) 159

C-1 : réduction par le trichlorure de titane 159
C-2 : réduction par le chrome(II) 160

III-D : Discussion générale 161

D-1 : caractéristiques de la réaction de substitution 161
D-2 : relations de filiations 161
D-3 : essai d'interprétation structurale 162
D-4 : retour sur l'utilisation du chlorure stanneux comme réducteur dans le dosage du silicium, germanium, phosphore ou arsenic 166

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION ENTRE L'ION HEXAAQUO-COBALT(II) ET DIVERS ISOMERES DES 11-TUNGSTOSILICATES ET GERMANATES *169*

IV-A : Etude préliminaire et détermination des conditions opératoires 169

A-1 : description sommaire de la technique 169
A-2 : choix du système réactionnel 170
A-3 : conditions opératoires 171

IV-B : Etude de la réactivité de l'isomère α-11-tungsto-silicate 172

B-1 : en présence d'un faible excès d'anion 172
B-2 : en présence d'un faible excès de cation 174
B-3 : dans les conditions voisines de la stoechiométrie 175
B-4 : recherche d'un schéma réactionnel 175
B-5 : influence d'ions étrangers 183

IV-C : Réaction de Co^{2+} avec β_2-SiW_{11} et α-GeW_{11} 185

IV-D : Réactivité de l'α-11-tungstosilicate vis-à-vis d'une espèce anionique du cobalt 187

D-1 : choix du système et conditions opératoires 187
D-2 : étude cinétique à 288°K 189

IV-E : Conclusion 190

CONCLUSION GENERALE *193*

V : ANNEXES

Annexe I : Mise en évidence et préparation d'un 1-molybdo-1-stannate de sodium polymère 197

V-A : insuffisance des méthodes usuelles de dosage de l'étain(IV) en présence de molybdène(VI) 197
V-B : mise en évidence d'un molybdostannate 198
V-C : détermination de la masse molaire du composé 205
V-D : conclusion 205

Annexe II : Compléments cinétiques 207

2-a : expression de la vitesse dans le cas d'un excès de réactif 207
2-b : équation de vitesse dans le cas de la stoechiométrie 208

BIBLIOGRAPHIE *209*

Introduction

Lorsqu'un ion métallique environné de ligands, par exemple octaédriquement, forme une entité, mixte ou ionique, séparée des autres particules existant dans le milieu, on a l'habitude de dire que la chimie de cette combinaison se rattache à la chimie de coordination. Lorsque le ligand est un anion oxygène, lorsque cet anion oxygène est commun à plusieurs octaèdres, et lorsque cette association d'octaèdres se développe sur tout le cristal, on a l'habitude de dire que la chimie de ce composé oxydé se rattache à la chimie du solide. Mais, entre ces deux extrêmes, on peut imaginer une association d'octaèdres d'oxygène d'étendue limitée ; c'est-à-dire telle que l'ion obtenu contienne une dizaine, environ, d'octaèdres. C'est une situation intermédiaire. Ainsi, dans l'ensemble des composés de coordination, ce terme étant pris dans son sens le plus large, la famille des ions minéraux condensés peut être considérée comme un sous ensemble, important bien que longtemps ignoré du fait de sa situation privilégiée. L'intérêt actuel qui se manifeste pour ces ions tient tout à la fois aux implications théoriques et pratiques qui découlent de leur comportement à l'état solide ou en solution. Telles sont, par exemple, l'étude du mécanisme des réactions de condensation,celle des interactions entre ions fortement chargés, les études structurales et spectroscopiques etc... pour illustrer l'aspect théorique. Leur utilisation comme échangeurs d'ions, leur application à de nouvelles méthodes de séparation et d'analyse, leurs propriétés biologiques,notamment,illustrent l'aspect pratique.

Les hétéropolyanions, dont les premiers furent préparés par Berzélius et Marignac, systématiquement étudiés par Rosenheim, puis plus récemment par P. Souchay ((1) à (3)), présentent un intérêt remarquable dans la mesure où ils constituent une jonction entre la chimie de coordination classique et la chimie des oxydes métalliques. L'étude systématique de ces composés, réalisée au laboratoire sous l'impulsion de Mr le Professeur Souchay, a permis de clarifier le comportement de nombreux systèmes , de mettre en évidence et de préparer de nouvelles espèces.

Rappelons rapidement que l'on désigne par hétéropolyanion tout composé résultant de la condensation d'anions autour d'un ion différent ; ainsi l'ion 12-tungstophosphate $(PW_{12}O_{40})^{3-}$. De tels ions sont caractérisés par le rapport M/X, où X désigne l'atome central autour duquel s'effectue la condensation et M l'élément condensé. De très nombreux composés sont maintenant obtenus, soit par variation du rapport M/X (12, 11, 9, 10,5, ...) soit en changeant X (Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V}, As^{V} ...) ou M (W^{VI}, Mo^{VI}, V^{V}). Les hétéropolyanions du tungstène ont été particulièrement étudiés en raison de leur grande stabilité apparente. En effet les réactions sont lentes et les espèces plus facilement caractérisées en solution.

Différents modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement des atomes de tungstène autour de l'atome central. Le premier, prévu par Pauling (4) pour rendre compte de la structure des ions de la série 12 ($X M_{12} O_{40}$), a été précisé par diffraction de rayons "X" sur le 12-tungstophosphate par Keggin (5). Dans ce modèle, des groupements de trois octaèdres W_3O_{13} sont reliés entre eux par deux sommets appartenant à des octaèdres différents ; le sommet commun aux trois octaèdres d'un groupement est lié à l'atome central ; l'ensemble possède quatre axes de symétrie d'ordre 3. D'autres sous-modèles peuvent être obtenus par rotation de $\frac{\pi}{3}$ autour d'un des axes ternaires et cinq structures de type Keggin sont théoriquement possibles ; deux sont en fait maintenant connues :

- celle correspondant à la structure de l'ion $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, étudiée par Keggin et précisée récemment par Smith puis Sasaki (6) (7) sur l'ion 12-tungstosilicate $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$, et que l'on identifie avec l'isomère α;

- celle qui correspond à la rotation d'un groupement, étudiée par Sasaki (8) sur l'autre 12-tungstosilicate isomère, notée isomère β.

Une troisième, correspondant à la rotation de tous les groupements, appelée aussi "anti - Keggin", est mise en évidence dans le cas du polycation tridécaaluminyl $(H_{48} Al_{13} O_{40})^{7+}$ (9). Les études de structure permettent ainsi de retrouver, en les explicitant, les cas d'isomérie signalés lors de la praparation de ces composés.

Des modèles différents de ceux du type Keggin permettent de rendre compte de l'arrangement des octaèdres MO_6 dans le cas des autres séries ; en particulier dans le cas où X/M = 6 (hexamolybdochromate $(CrMo_6O_{24})^{9-}$, paramolybdate $(Mo_7O_{24})^{6-}$ ...) une structure est proposée par Anderson (10). D'autres travaux rendent compte des structures particulières de nombreux ions (31).

Toutefois un certain nombre de séries peuvent être reliées à la série 12 par enlèvement, dans celle-ci, d'un ou plusieurs atomes M et recombinaison éventuelle des fragments obtenus ; leurs structures restent apparentées à celles du type Keggin. On connait ainsi des séries 11, 9 (monomère et dimère) obtenues par disparition d'un ou trois tungstènes d'un même groupement ou de groupements différents (11) (12). Tous ces composés présentent des possibilités d'isomérie, comme les ions 12 [(13) (15) (16)]. Les ions de ces séries sont appelés ions "lacunaires" ou à "structure ouverte". Ils peuvent être alors considérés indifféremment comme hétéropolyanions ou comme ligands polycoordinateurs. Ainsi à partir des ions $(X^{4+} W_{11} O_{39})^{8-}$, on retrouve un ion de la série 12 par coordination d'un cation métallique (Fe^{3+},Fe^{2+},Co^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+} ...) ou d'autres éléments de propriétés très voisines du tungstène (V^{V}, V^{IV}, Mo^{VI}, Mo^{V}) ; le tungstène lui-même redonnant, bien évidemment l'anion 12 $(XW_{12}O_{40})^{4-}$. Ces anions qui renferment plus d'un hétéroatome seront appelés hétéropolyanions mixtes. Des composés riches en hétéroatomes peuvent être préparés, ex : $(PW_{10}V_2O_{40})^{5-}$, $(PW_9V_3O_{40})^{6-}$, $(PW_6V_5O_{40}H)^{5-}$, $(PW_{10}Mo_2O_{40})^{3-}$, etc..(13)(14).

Les exemples cités dans tout ce qui précède montrent que les hétéropolyanions tungstiques ont été plus spécialement étudiés, certains depuis longtemps d'autres très récemment (13 à 18). Par contre l'étude des composés du molybdène s'est es-

sentiellement limitée à celle des anions 12 et à leur réduction ; ces travaux ont été effectués pour nombre d'entre eux au laboratoire (19 à 29). Ainsi, alors que certains hétéropolytungstates étaient décrits, les analogues molybdiques n'étaient pas mis en évidence ; par exemple l'existence d'ions $(XMo_{11}O_{39})^{8-}$ restait discutée bien que nous ayions pu préparer les ions mixtes en dérivant (30).

Notre travail a consisté à étudier la dégradation des ions 12-molybdosilicates (germanates, phosphates), à préciser les conditions d'existence des composés 11 qui en dérivent et à préparer des espèces moins riches en molybdène. L'utilisation des ions ainsi obtenus, comme ligands pour préparer de nouveaux ions mixtes constitue une autre partie. Enfin, la diversité des résultats obtenus lors de la réduction des 12-molybdosilicates par les réducteurs chimiques (Sn^{II}, Ti^{III}, Cr^{II}), signalée par de nombreux auteurs, nous a conduit à reprendre cette étude pour préciser la nature des divergences observées par rapport à la réduction électrochimique.

Dans la suite de cet exposé les ions de la série 12 seront notés XMo_{12}, précédés de la lettre grecque indiquant la nature de l'isomère considéré, lorsque c'est possible. On précisera éventuellement la nature de l'élément central. Ainsi l'ion 12-molybdosilicate, isomère α, s'écrira α-$SiMo_{12}$. Les ions à structure ouverte qui en dérivent, décrits par le même formalisme : XMo_{11} sera l'ion 11-molybdohétérate, XMo_9 l'ion 9 etc... Par extension les ions mixtes s'écriront $XMo_{11}M$, en explicitant éventuellement la nature du métal, ou XMo_9M_3.

Avant-propos: Rappels sur le comportement des 12-hétéropolyanions du molybdène et d'ions mixtes qui en dérivent

L'acidification de mélanges silicate (germanate, phosphate) - molybdate permet d'obtenir les 12-molybdohétérates, jaunes, correspondant selon une réaction du type :

$$SiO_3^{2-} + 12\ MoO_4^{2-} + 22\ H^+ \longrightarrow (SiMo_{12}O_{40})^{4-} + 11\ H_2O.$$

Une revue générale des hétéropolyanions a été faite par Malaprade (1) et P. Souchay (2). Plus récemment, d'autres travaux ont été réalisés au laboratoire sur leurs isomèries , leur comportement électrochimique, la préparation et l'étude des spectres optiques des dérivés réduits correspondants [(13 à 20), (32)].

COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES 12-HETEROPOLYMOLYBDATES.

L'étude polarographique réalisée sur électrode de platine tournante en différents milieux permet de caractériser aisément ces ions ; en particulier, les isomères α ont un polarogramme différent des isomères β. L'aspect général du polarogramme reste le même ; ainsi en milieu chlorhydrique molaire, on observe trois vagues cathodiques réversibles de deux électrons dont les potentiels de demi-vague ($E_{\frac{1}{2}}$) sont plus positifs pour les isomères β (fig. A, a et b) (19). Les $E_{\frac{1}{2}}$ sont fonction du pH ; des stades de réduction intermédiaires ou plus élevés peuvent être préparés par électrolyse à potentiel contrôlé et la réversibilité des systèmes est ainsi vérifiée.

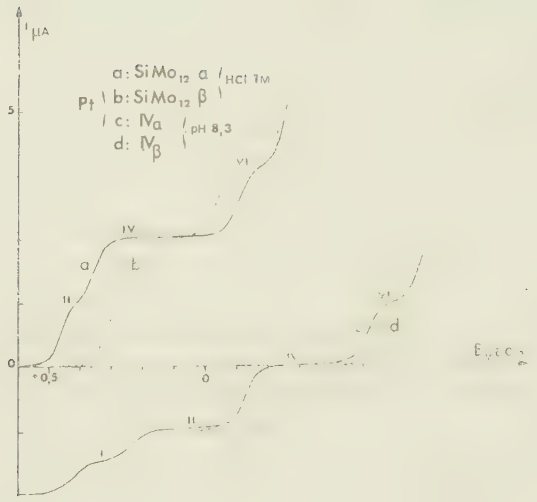


Fig A : polarogrammes des isomères α et β de $SiMo_{12}$.

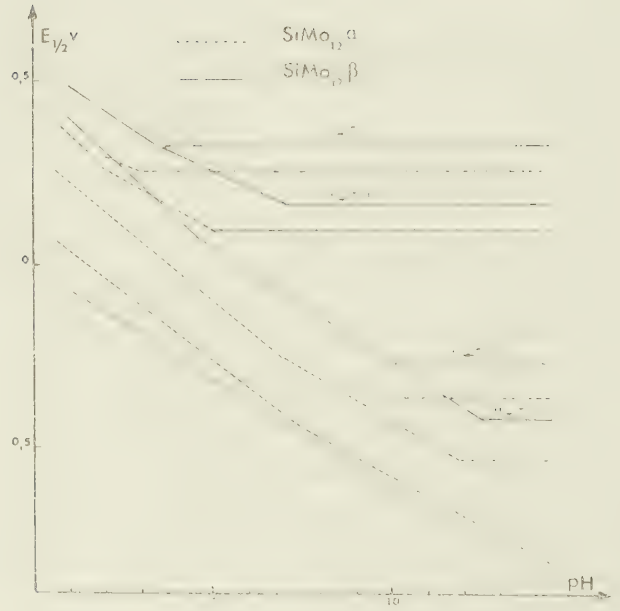


Fig B : diagramme potentiel-pH des acides $SiMo_{12}$ α et β .

Les spectres de ces composés sont caractéristiques ; une étude théorique est en cours au laboratoire en vue d'expliciter la nature des transferts électroniques correspondants (32).

PREPARATION ET CARACTERISATION D'HETEROPOLYANIONS MOLYBDIQUES SUBSTITUES PAR UN METAL BIVALENT.(*)

L'existence d'ions mixtes du type $(X^{n+}M_{11}M^{II}O_{39})^{(10-n)-}$, où X = Si^{IV}, P^{V}, Ge^{IV} ; M = Mo^{VI}, W^{VI} et M^{II} est un cation bivalent d'un métal de transition a été montrée, en solution, par titrage spectrophotométrique (33 à 35). La grande stabilité des composés lacunaires du tungstène fait que ceux-ci ont été facilement préparés (36 à 43). Si M est le molybdène, les composés X = Si^{IV}, P^{V} et M^{II} = C_o, Mn, Ni, Cu, Zn, peuvent être préparés par action d'un mélange silicate (phosphate)-cation métallique sur l'heptamolybdate d'ammonium.

Le complexe cobalteux, que l'on doit formuler $(SiMo_{11}O_{39}CO - OH_2)^{6-}$, est particulièrement stable puisque son absorbance suit la loi de Beer-Lambert jusqu'à une concentration de 10^{-3}M ; son spectre présente deux maxima d'absorption à 500 nm et 550 nm (fig. C). Le titrage protométrique du sel d'ammonium suivi par spectrophotométrie (λ = 560nm), et potentiométrie montre que la densité optique reste constante jusqu'à l'introduction d'un équivalent H_3O^+ par mole, décroît ensuite linéairement et s'annule pour 4,35 eq. H_3O^+ (destruction en 12-molybdosilicate) ; parallèlement la courbe pH = f (H_3O^+) présente deux points d'équivalence pour 1 et 4,35 eq. (fig. D a,b). Entre O et 1 eq. le phénomène est réversible puisque le titrage inverse par une base forte se fait sans variation de densité optique et permet de retrouver les mêmes valeurs du pH. Il existe donc une forme acide faible de l'ion 1-cobalto (II)-11-molybdosilicate, stable, qui possède la même

---

(*) *Ce travail effectué en collaboration avec M^elle Leyrie a constitué une partie de sa thèse de 3e cycle et se trouve résumé dans une note aux comptes rendus 273 c p. 1569.*

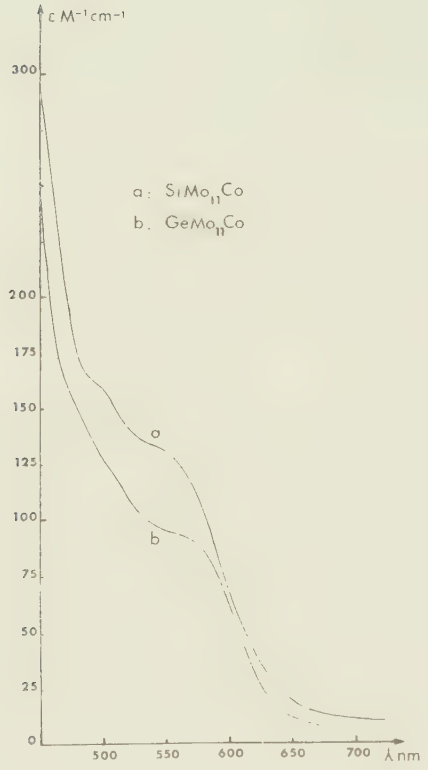


Fig C : spectre des espèces $SiMo_{11}Co$ et $GeMo_{11}Co$.

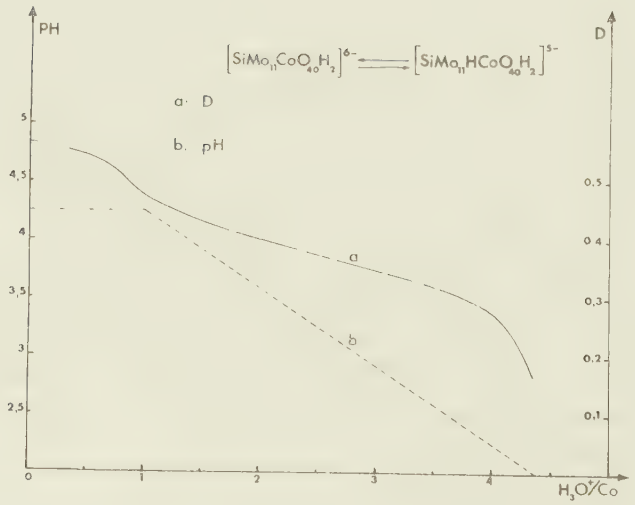


Fig D : courbe de titrage protométrique de $SiMo_{11}Co$.

absorbance à 560nm (ε=125). Cette propriété sera largement utilisée ultérieurement (voir Chap. I).

Les réactions précédentes s'écrivent alors :

$$(SiMo_{11}O_{39}CoOH_2)^{6-} + 1H_3O^+ \rightleftharpoons (HSiMo_{11}O_{39}CoOH_2)^{5-} + H_2O$$

$$(HSiMo_{11}O_{39}CoOH_2)^{5-} + \frac{10}{3} H_3O^+ \longrightarrow \begin{cases} \frac{11}{12}(SiMo_{12}O_{40})^{4-} + Co(H_2O)_6^{2+} \\ + \frac{1}{12} SiO_2 + \frac{1}{2} H_2O \end{cases}$$

Chapitre 1: Dégradation des α-12-molybdohétérates en milieu faiblement acide

Comme nous l'avons déjà signalé, l'existence d'hétéropolyanions tungstiques correspondant au rapport W/atome central égal à 11 est connue depuis longtemps. Par contre, dans le cas du molybdène, bien que les ions XMo_{11} aient été signalés (44 à 46), aucune étude précise ne permettait de conclure sans ambiguïté à leur existence en solution aqueuse ; en particulier aucun n'avait été isolé, malgré quelques affirmations hâtives (44). Ainsi le titrage par une base forte des hétéropolyacides α-12-molybdophosphorique et α-12-molybdoarsénique,en solution aqueuse,conduit à la formation de sels octobasiques que Souchay attribue à leur décomposition en ions 11, contrairement au cas de l'acide α-12-molybdosilicique où les quatre acidités sont titrables sans décomposition de l'ion. Un cas intermédiaire est illustré par l'acide α-12-molybdogermanique où la neutralisation des quatre acidités est suivie de la décomposition de l'ion neutre formé en ion 11 correspondant (46). Si le titrage est effectué en milieu hydroorganique (eau -dioxanne à 50%), les hétéropolyacides sont plus stables et les acidités titrables. Ceci Peut être illustré comme suit :

$$P\,Mo_{12}\,O_{40}\,H_3 \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{7\ OH^-\ (\text{en milieu aqueux})} (P\,Mo_{11}\,O_{39}\,H)^{6-} \\ \xrightarrow{3\ OH^-\ (\text{en } H_2O\text{-dioxanne})} (P\,Mo_{12}\,O_{40})^{3-} \end{array} \right.$$

Un travail récent de Biquard et Lamache (44) signale l'existence,dans un domaine restreint de pH et pour les fortes concentrations, d'un 11-molybdosilicate en équilibre soit avec l'ion $X\,Mo_{12}$ soit avec les constituants. Les mêmes auteurs indi-

quent la formation quantitative de l'ion 11-molybdogermanate par dégradation de l'acide $GeMo_{12}$ à pH 4, et la préparation d'un sel octobasique, blanc, par précipitation à l'acétate de potassium (pH = 6).

Comme la mise en évidence d'ions 1-métallo - 11-molybdosilicates (phosphates) semble en faveur de l'existence d'ions 11 en série molybdique, il était intéressant de reprendre rapidement l'étude de la dégradation, en solution aqueuse, des ions α - 12-molybdosilicate et α - 12-molybdogermanate.

I-A - HYDROLYSE DES ACIDES α-12-MOLYBDOSILICIQUES (GERMANIQUES)

A-I : Dégradation de l'acide α-$SiMo_{12}$ en milieu faiblement acide.

1-a : $c \leq 3\ 10^{-3}$ M

La courbe de titrage par la soude ($|Si| = 10^{-3}$ M, $|NaCl| = 1$M) de l'acide α-Si Mo_{12} présente, lorsque l'équilibre est atteint (quelques heures), deux sauts de pH pour 4 OH^-/Si et 24 OH^-/Si ; ils correspondent à la neutralisation des quatre acidités de l'acide et à la destruction totale en silice et molybdate :

$$SiMo_{12}O_{40}H_4 + 4\ OH^- \longrightarrow (SiMo_{12}O_{40})^{4-} + 2\ H_2O$$

$$(SiMo_{12}O_{40})^{4-} + 2\ OH^- \longrightarrow 12\ MoO_4^{2-} + SiO_2 + 10\ H_2O$$

L'étude polarographique (électrode de platine tournante) en milieu tamponné (3<pH<5) montre que la dégradation de $SiMo_{12}$, commencée vers pH 4,5, est complète vers pH 5 ; entre ces deux valeurs de pH le polarogramme caractéristique de l'ion $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ décroît constamment.

Une étude quantitative peut être réalisée en suivant l'évolution d'échantillons par spectrophotométrie (300nm < λ < 450nm) (Fig. I.1)

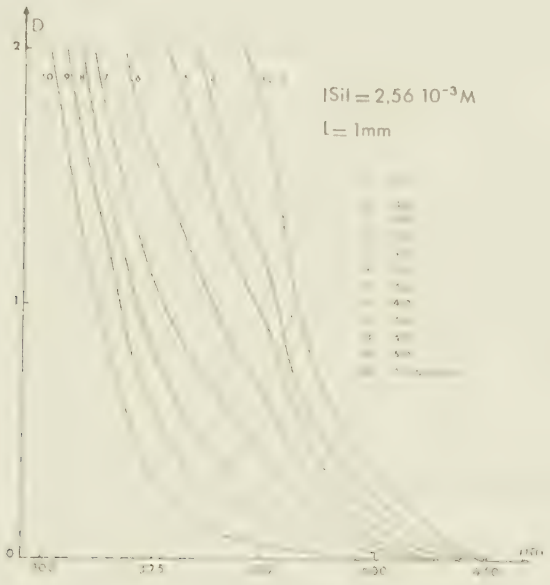


Fig. I.1 ; Spectres de solutions d'acide α-$SiMo_{12}$ à différents pH.

Mode opératoire : 1ml d'une solution d'acide α-12-molybdosilicique 0,13 M en Si sont introduits dans différents tampons monochloracétique ou acétique 0,5 M ; une force ionique de 1 M est maintenue constante par du chlorure de sodium, l'ensemble étant ajusté à 50ml ($|Si|_f = 2{,}6.10^{-3}M$*).*

- pH < 4,10 : le spectre des solutions ne varie pas et le polarogramme est celui de l'acide $SiMo_{12}$, même au bout de 3 jours.

- 4,10 < pH < 5,0 : l'absorbance décroît et l'équilibre est atteint pour des temps variant de 72h à 30mn selon le pH. Les solutions sont encore jaunes et le polarogramme montre une destruction partielle de l'ion $SiMo_{12}$ (Pt) ainsi que l'apparition des espèces molybdiques (Hg). Au delà de 340nm, zone dans laquelle les polymolybdates n'absorbent plus, les spectres sont homothétiques de celui de $SiMo_{12}$; on peut le vérifier simplement en portant pour chaque longueur d'onde λ_j l'absorbance D_i de la $i^{ème}$

solution comme fonction de l'absorbance D_o de l'anion non dégradé. Pour i variable, on obtient un faisceau de droites passant par l'origine, de pente $(1-x_i)$ où x_i est la fraction de $SiMo_{12}$ décomposé (Fig. I.2).

- pH > 5,0 : La destruction de $SiMo_{12}$ est totale en moins de 30 mn ; le polarogramme sur mercure et le spectre des solutions sont ceux des espèces molybdiques au même pH et à la même concentration.

Ces résultats, reportés dans le tableau suivant :
(quelle que soit λ_j appartenant au domaine 340 - 450 nm)

pH	4,2	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0
$100x_i$	4,5	30	44,5	60,5	75	83,5	89,5

sont résumés par le graphe $x_i = f$ (pH) de la fig. I.3.

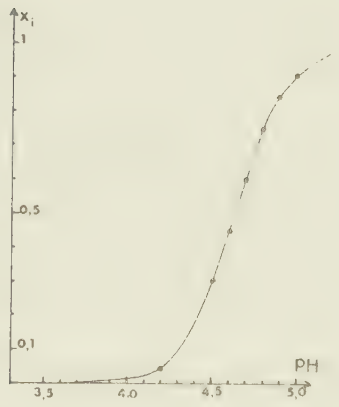


Fig. I.3.

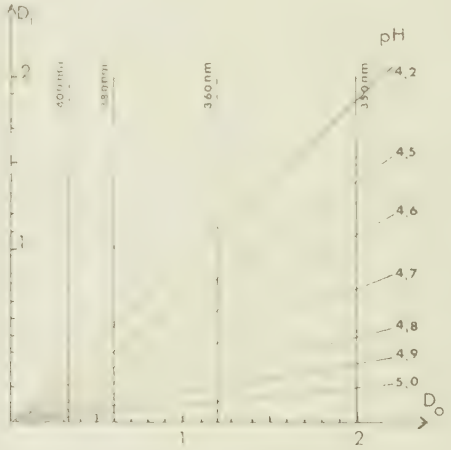


Fig. I.2.

Détermination de la fraction de $SiMo_{12}$ dégradé.

Il ne s'agit pas d'un état d'équilibre contrairement à ce que laissent supposer ces observations. En effet l'étude du système molybdate - silicate, dans les mêmes conditions opératoires, montre qu'on ne retrouve pas les mêmes valeurs de x_i aux mêmes pH et pour les mêmes instants. Ceci est du à la polymérisation ultérieure de la silice, le système évoluant très lentement dans le temps.

Il ne se forme donc pas d'ions 11 à ces concentrations.

1-b : Solutions concentrées : c = 0,1 M

Les travaux antérieurs déjà cités indiquent la formation de quantités importantes de $SiMo_{11}$ en solution concentrée. Il est intéressant de vérifier ces observations. L'étude spectrophotométrique directe s'avère délicate car les spectres des espèces présentes sont voisins. Par contre, la présence éventuelle d'ion $SiMo_{11}$ peut être décelée par mesure de l'absorbance de la solution à 560nm, après formation de l'ion mixte $SiMo_{11}Co$ dont le spectre est connu (voir avant-propos). Nous supposerons, ce qui sera justifié plus loin, que le complexe se forme quantativement quand l'ion $SiMo_{11}$ est présent puisque, une fois formé, $SiMo_{11}Co$ est stable, et que son domaine de formation recouvre celui de l'ion 11 ($4,2 \leqslant pH \leqslant 4,5$).

1-b-1 : Mise en évidence d'un 11-molybdosilicate.

Une solution concentrée d'acide $SiMo_{12}$ est titrée par la soude. La proportion d'ion 11 formé est déterminée par la mesure de la concentration en ion $SiMo_{11}Co$ formé lorsqu'on rajoute un léger excès d'un sel de cobalt (II) à la solution. Ce procédé sera toujours utilisé dans ce chapitre.

Mode opératoire : 57g d'acide α-12-molybdosilicique, sous forme d'hydrate à 30 molécules d'eau, sont dissous dans 100ml d'eau. La solution est titrée ($|Si| = 0,22$ M - $|H^+| = 0,95$ M, car il reste toujours un excès d'acide entraîné lors de l'extraction de l'éthérate). Différentes prises d'essais de 5ml de la solution précédente sont neutralisées par des quantités croissantes de soude 9,4 M et ajustées à 10ml ($|Si| = 0,11$ M). On laisse évoluer ces solutions dans le temps, car la dégradation de l'ion 12 est lente. On forme alors $SiMo_{11}Co$ en ajoutant 1,5ml d'une solution de nitrate de cobalt 0,1 M à 1ml des solutions précédentes (prélevé pour différents temps t). L'absorbance des échantillons, mesurée à 560nm sur cuves de 1cm, après dilution à 20ml, fournit la concentration de $SiMo_{11}Co$.

La concentration maximum en ion mixte est imposée par la concentration du silicium soit, après les dilutions, $|SiMo_{11}Co|_{max} = 5,5\ 10^{-3}M$. L'absorbance maximale attendue est alors de 0,69. Elle correspond à la transformation totale de l'espèce 12 en ion mixte, soit 100%. La proportion de $SiMo_{11}Co$ des échantillons est déterminée par le rapport d'absorbance D/Dmax = D/0,69. D'après nos hypothèses cette proportion est égale à la fraction d'espèce $SiMo_{11}$ formée par hydrolyse de $SiMo_{12}$. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous.

Vml OH^-	OH^-/Si	100 D (560nm)				100D / 0,69 = % $SiMo_{11}$ formé	
		t \ 10mn	1h30	18h	3 sem.	18h	3 sem.
0	0	1	1	1	1 (a)	-	-
0,48	4,00	2	1	1	1 (a)	-	-
0,59	4,68	6	7	8	11	11,6	16,0
0,70	5,62	16	21	23	26	33,4	38,0
0,80	6,55	24	39	41	40	59,6	58,0
0,92	7,50	37	49	51	45	74,0	65,5
1,03	8,40	28	48	47	42	68,0	61,0
1,14	9,40	36	45	36	34 (b)	52,0	49,5
1,25	10,30	38	31	20	20 (b)	29,0	29,0
1,35	11,20	24	17	9	9 (b)	13,0	13,0

a) L'absorbance correspond au cobalt non complexé.

b) L'absorbance est mesurée après filtration du gel de silice.

Les courbes $D = f(OH^-)$ sont reportées fig. I-4 (a,b,c,d)

La première constatation qui s'impose est que les solutions ne sont jamais en état d'équilibre, contrairement à ce qu'indiquent Biquard et Lamache. Les courbes $D = f(OH^-)$ passent par un maximum ($8OH^-/Si$) dont l'intensité, variable dans le temps, est la plus grande entre 18h et quelques jours. Il s'agit d'un état stationnaire, au sens cinétique, l'ion 11 disparaissant beaucoup moins vite qu'il ne se forme.

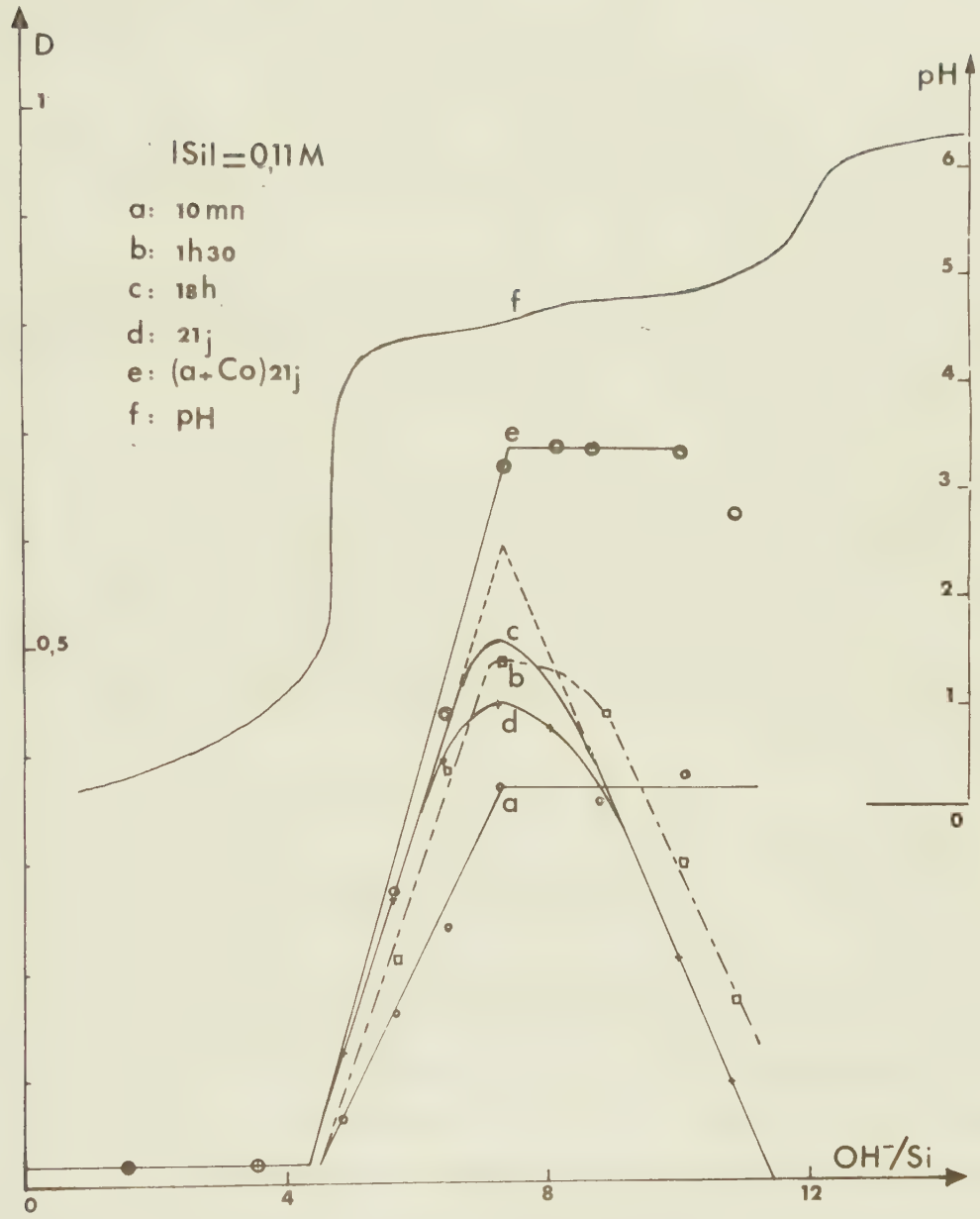


Fig I-4 : dégradation de $SiMo_{12}$ par la soude. Titrage protométrique et variation de la composition en ion 11 de la solution .

Deux mois après, tous les flacons,sauf les deux premiers, présentent des précipités blancs, floconneux, et les proportions d'ion 11 sont pratiquement nulles.

Les graphes peuvent être décomposés en trois régions :

- en deçà de $4OH^-/Si$: l'acidité libre de la solution est neutralisée et la courbe protométrique (fig. I.4 f) des solutions présente un saut de pH entre 2 et 4,5.

- de $4OH^-/Si$ à $8OH^-/Si$: l'ion 12 s'hydrolyse en ion 11 ; la courbe protométrique présente un épaulement peu net entre 4,8 et 5,2 ($8OH^-/Si$).

- de $8OH^-$ à $13OH^-/Si$: l'ion 11 précédemment formé se dégrade et il apparaît un gel de silice ; la courbe protométrique présente un saut (pH ≃ 5,5 à 6) pour 13 OH^-/Si.

La zone de pH correspondant à ce dernier saut implique la décondensation de l'heptamolybdate en molybdate (1,15 OH^-/Mo) ; l'ion 11 dégradé en ses constituants nécessite alors 16 OH^-/Si (soit 24 $OH^-/$ à l'acide). Il semble donc se former, par dégradation de l'ion 11 entre pH 5 et 7, une espèce moins riche en molybdène ; (nous verrons plus loin qu'il peut s'agir d'un ion 9) et la réaction s'écrirait :

$$\#\ 4{,}24\ OH^- \quad \begin{cases} (SiMo_{11}O_{39}H)^{7-} \xrightarrow{\simeq 3OH^-} (SiMo_9O_{34}H_4)^{6-} + 2MoO_4^{2-} \\ \frac{1}{7}\,(Mo_7O_{26})^{6-} \xrightarrow{\simeq 1{,}24OH^-} MoO_4^{2-} \end{cases}$$

On vérifie, parallèlement, que l'addition de cobalt ne modifie pas un éventuel état d'équilibre du système. Pour cela les prélévements effectués au temps t = 10mn sont conservés, après addition de cobalt (II), et l'évolution du système ($SiMo_{12}$, OH^-, Co^{II}) suivie également dans le temps. Ces absorbances sont stables au bout de trois semaines (fig. I.4 e). Nulle pour des rapports OH^-/Si inférieurs à 4, l'absorbance croît linéairement lorsque 4 OH^-/Si 8. Elle reste ensuite constante à 0,69, ce qui indique la formation quantitative (100%) d'ion mixte, soit encore la dégradation totale de l'espèce 12. Ceci vérifie que la réaction $SiMo_{11} + Co^{II}$ est très rapide devant la transformation $SiMo_{12} \longrightarrow SiMo_{11}$. La mesure de la constante de vitesse pour un système voisin ($SiW_{11} + Co^{II}$) montre la grande rapidité de la complexation du cobalt par les ions 11 (cf. Chap. IV).

De plus, l'évolution ultérieure du système est bloquée par la grande stabilité du complexe mixte $SiMo_{11}Co$ formé.

La réaction d'hydrolyse de $SiMo_{12}$ peut donc s'écrire :

$$SiMo_{12}O_{40}H_4 \xrightleftharpoons{4OH^-} (SiMo_{12}O_{40})^{4-} \xrightarrow[k_1]{\simeq 3,9OH^-} (SiMo_{11}O_{39}H)^{7-} + \frac{1}{7}(Mo_7O_{26})^{6-}$$

$$(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-} \xrightarrow{k_2} SiO_2 + \text{polymolybdate} \quad \text{où } k_1 >> k_2$$

Signalons qu'on retrouve, dans le cas de l'accumulation optimale (18h) les proportions d'ion 11 (75%) indiquées par Lamache et Biquard lors de l'acidification de mélanges molybdate - silicate de sodium dans les mêmes conditions de concentration. Mais la charge de l'espèce formée semble 7^- et non 6^- comme ces auteurs l'indiquent et rien ne permet de supposer qu'un ion plus acide soit présent.

Ainsi l'anion $(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ ne se forme qu'en milieu concentré ; il est peu stable, et la dilution accélère sa décomposition. Ceci peut être facilement vérifié :

1-b-2 : Instabilité de l'anion $SiMo_{11}$ vis-à-vis de la dilution.

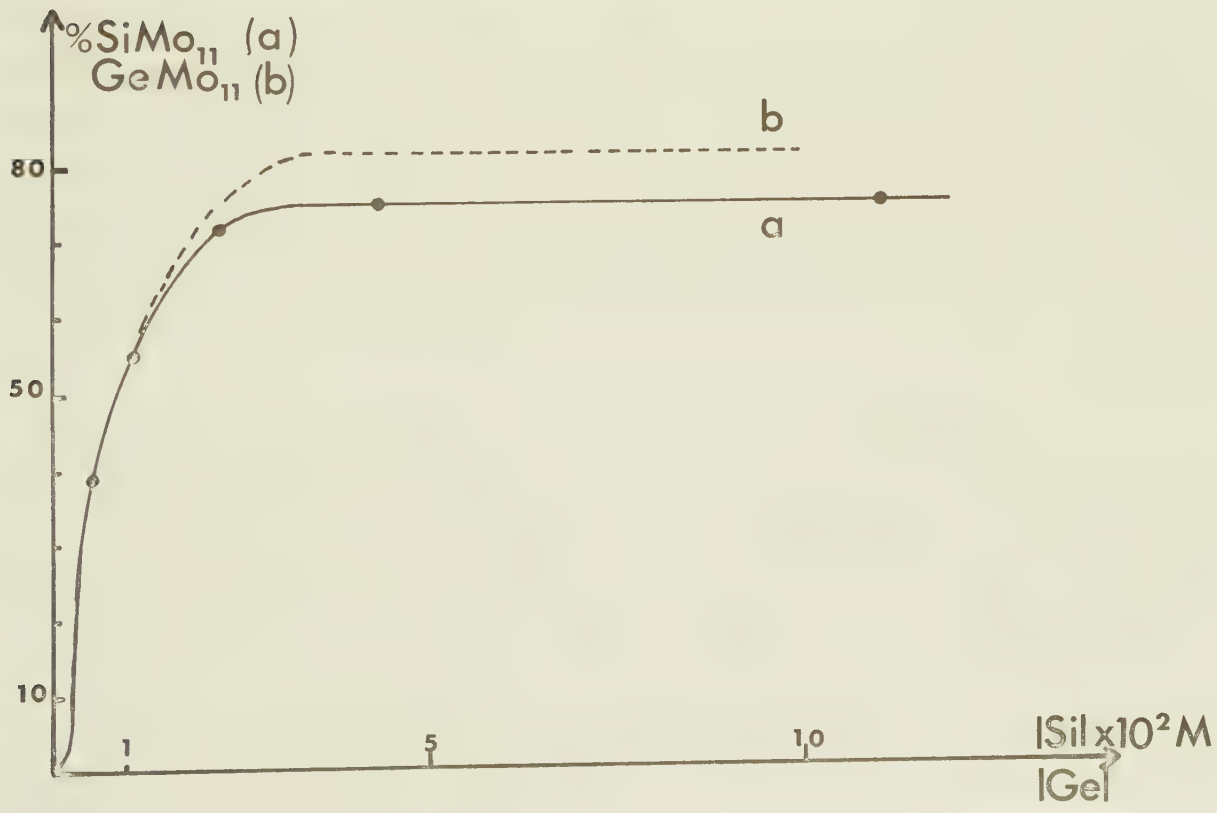


Fig. I-5 : proportions de $SiMo_{11}$ ou $GeMo_{11}$ formés par dégradation de $SiMo_{12}$ ou $GeMo_{12}$, fonction de leur concentration initiale.

Des solutions d'acide $SiMo_{12}$ de concentrations variables ($5,5\ 10^{-3}M < |Si| < 0,11\ M$) sont neutralisées par 8 eq. OH^-/Si, zone d'obtention optimale de l'ion $SiMo_{11}$. La proportion d'ion 11 est estimée comme précédemment par formation de $SiMo_{11}Co$. Le sel cobalteux est introduit au bout de 18h, ce qui est le temps d'accumulation maximum de l'espèce 11 (cf. tableau 1.b.1). Les résultats sont reportés fig (I.5.a).

La proportion maximum de $SiMo_{11}$ est atteinte pour $|Si| > 2,5.10^{-2}M$; il y a ensuite décroissance, non linéaire, rapide. Ceci justifie qu'on n'ait pu observer la formation du 11-molybdosilicate par dégradation de l'acide 12-molybdosilicique aux concentrations usuellement utilisées pour les titrages. La constance observée pour $|Si| > 2,5\ 10^{-2}M$ indique qu'on ne peut dépasser 75% d'ion 11, même aux plus fortes concentrations.

L'ensemble de ces résultats suggère que l'ion $SiMo_{11}$ est, dans ces conditions, une espèce métastable. Ceci explique les difficultés de mise en évidence et de préparation.

1-b-3 : Influence d'anions complexants sur la formation de $SiMo_{11}$.

Pour vérifier que l'inobservation d'ion 11, lors de l'étude du § A-1-a, est due au seul effet de la concentration, des solutions d'acide $SiMo_{12}$ sont préparées en milieu tamponné de concentration variable en tampon. L'examen de la fig. (I.4) fait apparaître une zone de pH optimal pour l'existence de $SiMo_{11}$, soit $4,5 < pH < 4,8$; les conditions opératoires choisies sont ainsi : $|Si| = 6,25 10^{-3}M$, tampon acétique pH = 4,7, $|Ac^-|$ = 0,54M ; 1,08M ; 2,17M ; 4,35M. Les solutions sont titrées par l'ion cobalteux après 18h.

La proportion d'ion 11 formé reste constante jusqu'à une concentration de 3M en acétate et décroît faiblement ensuite (fig. I-b-a) ; elle est peu différente de la valeur optimale (73%). L'influence de l'ion acétate ne se manifeste clairement qu'au bout de trois jours (fig. I-6-b). Au bout d'un mois les solutions ne contiennent quasiment plus d'ion 11.

Ceci montre que la cinétique de destruction de l'espèce 11 est fonction de la nature de la base utilisée ($OH^- > Ac^- > H_2O$) ;

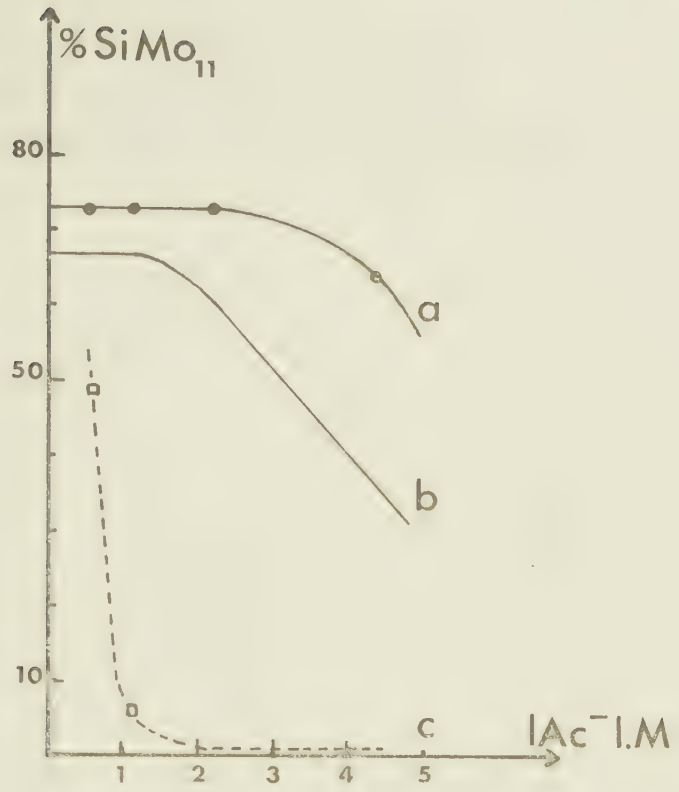


Fig. I.6 : proportions de $SiMo_{11}$ formé par dégradation de $SiMo_{12}$, fonction de la concentration en ion acétate.

A-2 : Dégradation de l'acide α-Ge Mo_{12}.

L'étude précédente peut être reprise pour $GeMo_{12}$. La présence, éventuelle, en solution de l'espèce $GeMo_{11}$ sera révélée par formation de l'espèce mixte $GeMo_{11}Co$ dont le spectre est connu (cf. avant-propos fig. C). Comme dans le cas de $SiMo_{12}$, la mesure de la concentration de $GeMo_{11}Co$ en solution, après addition d'un sel de cobalt (II), indique la concentration de $GeMo_{11}$ avant ce test.

2-a : $C < 3.10^{-3}$ M

Une étude préliminaire qualitative confirme les observations déjà faites dans le cas de $SiMo_{12}$. La courbe de titrage par la soude présente, à l'équilibre, deux points équivalents correspondant à la neutralisation de l'acide ($4OH^-$) et à la destruction totale ($24\ OH^-$/Ge). L'étude polarographique confirme la dégradation rapide de l'acide dès pH 4. Contrairement à ce que d'autres auteurs indiquent (44), les courbes de titrage par NaOH suivies par spectrophotométrie et protométrie ne sont pas exploitables au delà de la neutralisation des quatre acidités (fig. I-7)

Mode opératoire : Des quantités croissantes de soude 0,1 M sont ajoutées à 5ml de solutions 2,56 10^{-2}M en acide $GeMo_{12}$; la force ionique est maintenue constante à 1 M par le perchlorate de sodium et l'ensemble ajusté à 50ml (|Ge| = 2,56 10^{-3}M).

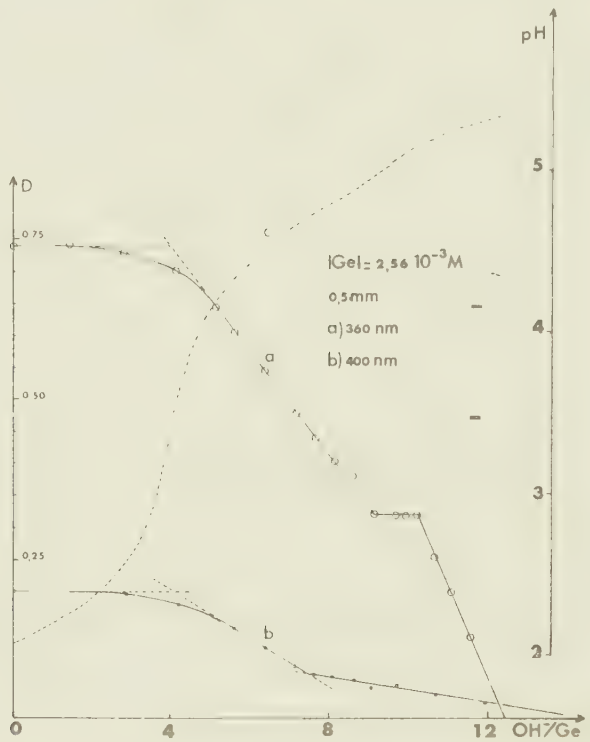


Fig. I-7 : Titrage de $GeMo_{12}O_{40}H_4$ par NaOH en solution peu concentrée. Variation de pH et de l'absorbance.

Deux conclusions se dégagent :

- contrairement à $SiMo_{12}$, la réaction de dégradation est rapide car les absorbances ne varient pas dans le temps. Entre pH 3,5 et 5 elle ne conduit pas aux constituants (germanate et molybdate) car, bien qu'aux longueurs d'onde supérieures à 360nm les isopolymolybdates n'absorbent pas, les spectres des solutions ne sont pas homothétiques de celui de $(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$.
- Le résultat de la dégradation de $GeMo_{12}$ dans cette zone de pH n'est pas entièrement $GeMo_{11}$ puisque la quantité d'espèce mixte $GeMo_{11}Co$ formée, en utilisant la réaction test déjà signalée précédemment, ne dépasse pas 18% au pH optimal (pH 3,8) (Fig. I-8). Comme les réactions entre espèces semblent rapides, ceci n'exclue pas d'éventuels déplacements d'équilibre lors de la réaction avec le cobalt (II) et la proportion indiquée est de toute façon une borne supérieure. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle qui est supposée (100%) dans les travaux antérieurs (44).

Cette discussion s'appuie sur l'identité de comportement des mixtes $SiMo_{11}Co$ et $GeMo_{11}Co$ dont seul le premier a été isolé (30) ; nous justifierons plus loin cette hypothèse et nous montrerons que le spectre de l'espèce mixte fournit un coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_{560}GeMo_{11}Co \# 96$.

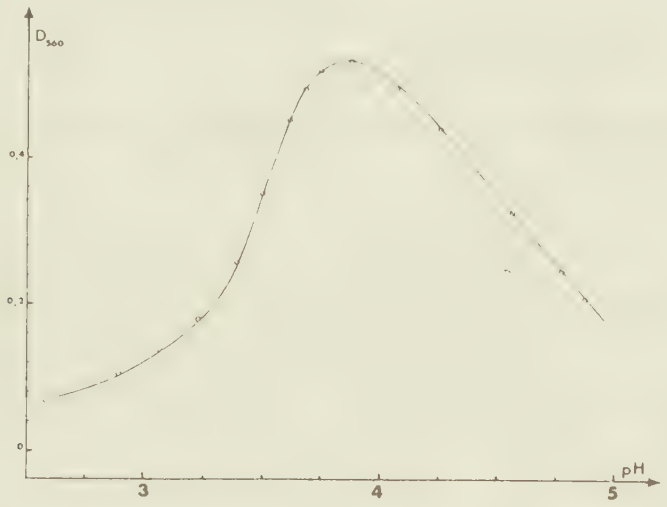


Fig. I-8 : Variation d'absorbance de solutions d'ion $GeMo_{12}$, à différents pH, après addition de Co (II).

Mode opératoire : La quantité maximum d'ion 11 formé est évaluée ainsi :
Des solutions 2,56 10^{-3} M en ion $GeMo_{12}$ sont préparées en tampons monochloracétique ou acétique 0,5 M (2,9 < pH < 5,0); 0,15ml d'une solution 0,1 M en Co^{2+} sont ajoutés à 5ml de ces solutions et l'absorbance est relevée à 560nm (cuves de 2cm).

2-b : C > 0,1 M : mise en évidence de $GeMo_{11}$

L'étude précédente montre que la domaine d'existence optimal de l'ion $GeMo_{11}$ se situe entre pH 3,5 et pH 4. Par analogie avec $SiMo_{12}$, une concentration élevée devrait le favoriser.

Mode opératoire : 25g d'acide $GeMo_{12}O_{40}H_4$, 30 H_2O sont dissous dans 50ml d'eau. La solution est dosée ($|Ge| = 0,22$ M), $|H^+| = 0,88$M représentant les 4 acidités fortes de $GeMo_{12}$ sans excès d'acide étranger).

5ml de la solution précédente sont neutralisés par divers volumes de soude 9,4 M et ajustés à 20ml ($|Ge|_1 = 5,5\ 10^{-2}M$). La proportion d'ion 11 formé est évaluée par mesure de l'absorbance à 560nm du complexe $GeMo_{11}Co$ après avoir ajouté à 4ml des solutions précédentes 2,4ml de Co 0,1 M ; l'ensemble étant ajusté à 20ml (groupe des solutions 2, $|Ge|_2 = 1,1\ 10^{-2}M$).

L'absorbance attendue pour un échantillon renfermant 100% de $GeMo_{11}Co$ est $D_{100} = 1,07$.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous et représentés fig. I-9.

Vml OH^-	OH^-/Ge	100 x D (560nm)			100D/1,07 = % $GeMo_{11}Co$	
		t / 10mn	2h	24h	10mn	24h
0	0	2	2	2(a)	0	0
0,45	4,10	10	10	10	9,3	9,3
0,50	4,54	18	18	17	16,8	16,0
0,60	5,45	41	41	42	38,3	39,0
0,70	6,36	63	63	63	59,0	59,0
0,80	7,27	88	88	87	82,0	81,0
0,90	8,18	98	98	94	91,5	88,0
1,00	9,10	98	98	92	91,5	86,0
1,20	10,90	91	91	82	85	76,5
2,40	21,80	27	27	21	25	19,5

a) absorbance due au cobalt libre.

Jusqu'à 3,8 OH^-/Ge, on observe la neutralisation partielle de l'acide et l'absorbance reste constante. Puis de 3,8 à 8,2 OH^-/Ge l'ion 12 se dégrade en ion 11. Après 8,2 OH^-/Ge, $GeMo_{11}$ se détruit et l'absorbance s'annule pour 23 OH^-/Ge.

Le spectre des solutions, après addition de cobalt, est homothétique de celui de $GeMo_{11}Co$, représenté fig. C ; l'extrapolation des parties linéaires fournit l'absorbance attendue pour un échantillon renfermant 100% d'ion 11 (D = 1,08) fig. (I-9-c). Parallèlement la courbe protométrique (fig. I-9-C) présente 2 points équivalents pour 4 OH^-/Ge ($1 < pH < 3$) et 8,3 OH^-/Ge ($4 < pH < 5,5$).

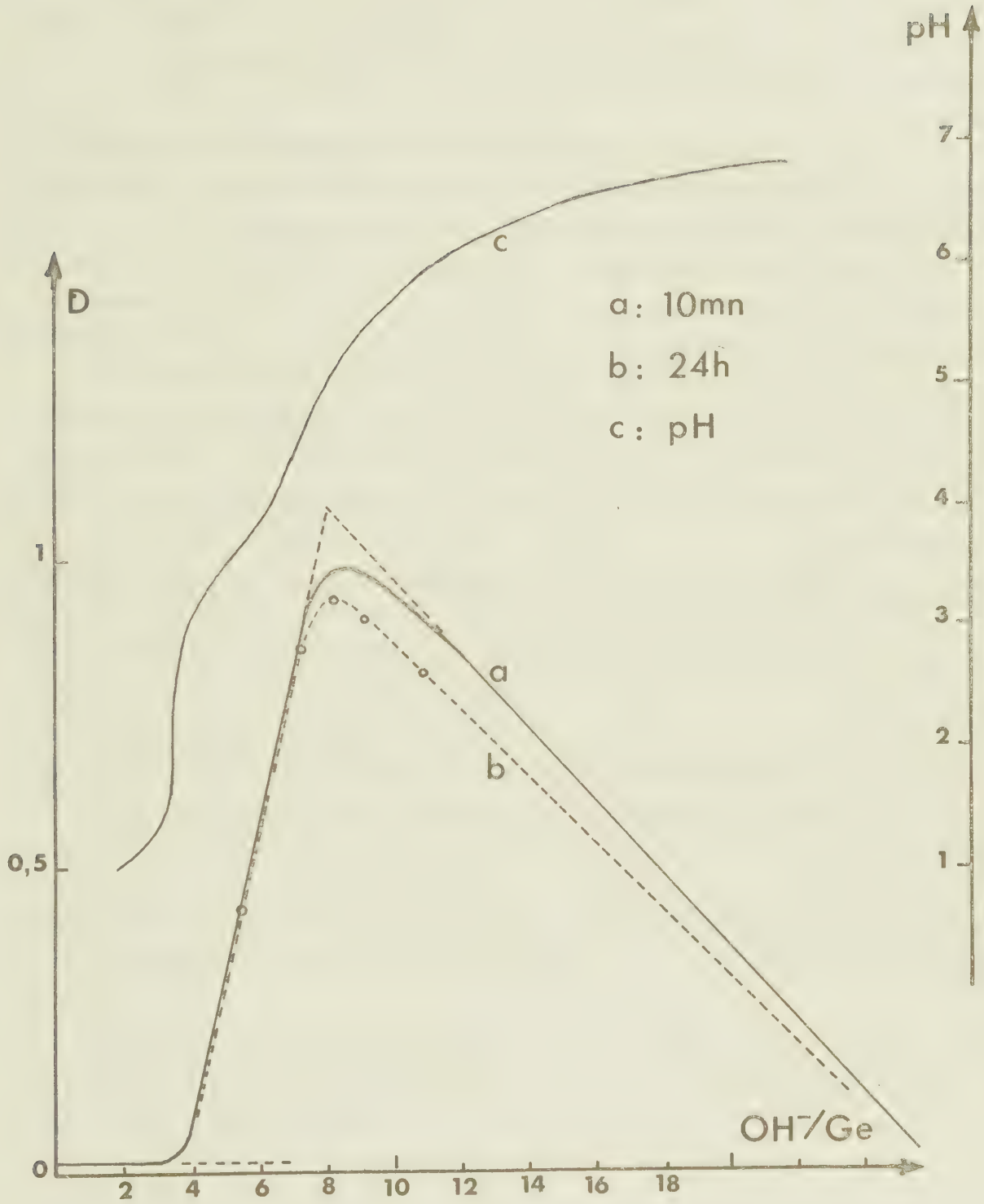


Fig I-9 : titrage d'une solution concentrée de $GeMo_{12}O_{40}H_4$ par la soude. Courbes protométrique et absorptiométriques, après test au cobalt(II).

Nous supposerons encore que la réaction avec l'ion cobalteux permet d'estimer la proportion d'espèce $GeMo_{11}$ existant en solution. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement par la cohérence des résultats ; ainsi le spectre de $GeMo_{11}$, estimé à partir de celui des solutions non additionnées de cobalt, est identique au spectre du sel d'ammonium $(GeMo_{11}O_{39}H)\ (NH_4)_7$ (voir plus loin).

Il faut noter que la réaction de dégradation de l'acide $GeMo_{12}$ est rapide car dans les deux premières zones du graphe les absorbances sont constantes dès les premières mesures.

Comme pour le composé silicié, la réaction de dégradation n'est pas équilibrée mais composée de réactions successives de vitesses très différentes et l'état observé est un état quasi stationnaire. L'accumulation maximale est voisine de 100% car, contrairement à l'acide silicique, la polymérisation de l'acide germanique est très lente.

Le schéma de dégradation de l'acide $H_4GeMo_{12}O_{40}$ peut donc s'écrire :

$$H_4GeMo_{12}O_{40} \xrightleftharpoons{4OH^-} (GeMo_{12}O_{40})^{4-} \xrightarrow{\simeq 3,86OH^-} (GeMo_{11}O_{39}H)^{7-} + \frac{1}{7}(Mo_7O_{23})^{6-}$$

suivi de la décomposition partielle, à ce pH, de l'ion heptamolybdate.

2-c : Influence de la dilution sur la formation de $GeMo_{11}$

Des mélanges de germanate et de molybdate de sodium, dans le rapport Mo/Ge = 12 et de concentration variable ($3,5\ 10^{-3} < |Ge| < 7.10^{-2}$M) sont amenés à pH 4 à l'aide d'acide perchlorique. Les solutions sont ensuite additionnées de cobalt (II) et l'absorbance mesurée à 560nm. Les résultats sont reportés ci-dessous :

$\|Ge\| . 10^2$M	7	3,5	0,7	0,35
ε mes	78,5	78,5	40	23
ε ($GeMo_{11}Co$)	96			
% $GeMo_{11}$	82	82	42	24

La réaction de formation de $GeMo_{11}$ est rapide puisque les spectres des solutions n'ont pas varié au bout d'une journée. Celà a été vérifié en réalisant le mélange à l'aide d'un dispositif à "flux arrêté". $GeMo_{11}$ est formé en 50 ms.

Les spectres évoluent ensuite lentement.

L'examen des résultats montre que l'ion 11 n'existe en quantité importante qu'au dessus de 3.10^{-2}M et que la dilution le dégrade rapidement comme dans le cas de $SiMo_{11}$ (fig. I-5-b). La proportion maximale d'ion 11, formé par cette méthode, est 82% ; cette valeur est supérieure à celle obtenue dans l'expérience 2b, qui est 59% pour le même pH (fig. I-9). $GeMo_{11}$ est bien une espèce métastable.

2-d : Quelques remarques sur le test au cobalt.

Dans le cas de $SiMo_{11}Co$, le complexe peut être isolé et son comportement acido-basique vis-à-vis de la dilution peut être étudié. Ceci supprime toute ambiguïté quant à la valeur du test. Il n'en est pas de même pour $GeMo_{11}Co$ qui n'a pu être séparé. Nous verrons plus loin que, bien que moins stable que $SiMo_{11}Co$, ses propriétés sont analogues. En particulier, sa stabilité vis-à-vis de la dilution et sa formation rapide par rapport à la dégradation de $GeMo_{11}$ par dilution permettent d'accorder toute sa valeur au test. Les expériences suivantes, réalisées avec les solutions du ϕ précédent* (2c) permettent de s'en assurer :

- *essai a : 2ml des solutions sont titrés par le cobalt et ajustés à 20ml ;*

- *essai b : 2ml des solutions sont dilués deux fois par de l'eau, laissés 10mn avant introduction de cobalt, puis ajustés à 20ml ;*

- *essai c : 1ml des solutions est titré par le cobalt et dilué à 20ml. La concentration finale en Ge de l'essai c est moitié de celle des essais a et b.*

---

* *Il s'agit des mélanges de concentration variable germanate - molybdate de sodium en proportion Mo/Ge = 12 acidifiés à pH 4.*

Résultats :

$\|Ge\|$ initiale x 10^2M		7	3,5	0,7
€	essai a	74	73	50
	essai b	74	73	50
	essai c	74	73	50

Cette étude permet de tirer un certain nombre de conclusions :

- des ions 11-molybdo-silicique et germanique se forment lors de l'hydrolyse des ions 12.
- les ions 11 sont métastables en solution aqueuse.
- ils sont chargés sept fois négativement et non six fois comme l'indiquaient les travaux antérieurs (44 à 46).
- en solution peu concentrée la dégradation de $GeMo_{12}$ est plus complexe que celle de $SiMo_{12}$; elle fait intervenir d'autres intermédiaires que $GeMo_{11}$.

L'étude de la dégradation de l'acide $PMo_{12}O_{40}H_3$ n'a pas été entreprise car cette espèce ne résiste pas à la dilution. Toutefois la formation rapide du complexe $PMo_{11}Co$ par réaction de Co^{2+} sur l'acide $PMo_{12}O_{40}H_3$ dès pH 3 permet de supposer l'existence en équilibre avec l'acide et d'autres espèces, d'un ion PMo_{11} en solution aqueuse.

I-B : PREPARATION ET ETUDE DES 11-MOLYBDOSILICATES (GERMANATES, PHOSPHATES).

L'étude précédente montre qu'il se forme des ions 11, en solution aqueuse, de stabilité différente lorsqu'on considère le silicium, le germanium ou le phosphore. De plus, leur formation par acidification des anions constituants (mélange molybdate - silicate par exemple) semble plus simple à mettre en oeuvre que la dégradation des ions 12. Le caractère métastable des ions XMo_{11}

impose la préparation à concentration élevée et à basse température pour éviter l'évolution ultérieure du composé formé. Des essais préliminaires confirment ces suppositions et indiquent que les sels des ions XMo_{11} sont très solubles.

B-1 : Préparation des sels d'ammonium des ions XMo_{11}

1-a = 11-molybdo-silicate d'ammonium.

Sur 39g d'heptamolybdate d'ammonium, verser le mélange, à 0°C, constitué de 100ml de métasilicate de sodium 0,2M et de 50ml d'acide acétique 4M. La solution obtenue est jaune (pH 5). Après avoir attendu 2h à 0°C (la formation de l'ion $SiMo_{11}$ est lente) ajouter une solution froide de 150ml d'éthanol et de 20ml d'acide acétique glacial. Une phase lourde huileuse, jaune-pâle, se forme. Décanter à 0°C (la solution surnageante est jaune d'or, elle contient l'ion α-12-molybdosilicate comme on peut facilement s'en assurer par polarographie). L'huile est séparée, lavée soigneusement avec la même solution alcoolique, puis agitée avec de l'éthanol à -20°C jusqu'à obtention d'une poudre fine ; celle-ci est filtrée, lavée à l'éthanol et séchée à l'éther. On recueille 27g de sel (Rd^t 70%). La poudre jaune-pâle obtenue doit se dissoudre franchement dans l'eau. Le contraire indiquerait la présence d'espèces polymolybdiques dont la dissolution est plus lente. Elle réagit instantanément sur une solution d'un sel de cobalt (coloration brune).

Recristallisation : Le sel peut être recristallisé. A partir de 18,5g dissous dans 10ml d'eau à température ambiante et abandonnés à 0°C, il cristallise de beaux prismes jaune-pâle (Rd^t 25%).

1-b : 11-molybdogermanate d'ammonium.

On procède comme pour le silicium en substituant l'acide monochloracétique 4M à l'acide acétique. Le sel obtenu ne peut être recristallisé ; il se décompose rapidement en solution et laisse déposer un mélange de solides blancs.

1-c : 11-molybdophosphate d'ammonium.

39g d'heptamolybdate d'ammonium sont dissous, à température ambiante (20°C), dans un mélange de 20ml d'acide orthophosphorique molaire, 22ml d'acide monochloracétique 4M et de 40ml d'eau. On ajoute 160ml d'éthanol à -20°C. L'huile formée est décantée puis

lavée avec des portions de 50ml d'une solution constituée par 15ml d'acide monochloracétique 4M, 10ml d'acétate d'ammonium 4M et 75ml d'éthanol. On procède ensuite comme pour les composés du silicium et du germanium.

La recristallisation de PMo_{11} s'accompagne de la précipitation d'octomolybdate d'ammonium et de 5-molybdo-2-phosphate d'ammonium $(P_2Mo_5O_{23}H)(NH_4)_5$, blancs. Toutefois, de gros prismes jaune-pâle sont mélangés aux précipités blancs précédents si on laisse concentrer la solution de synthèse à température ambiante.

Les sels ainsi préparés sont conservés à -20°C.

B-2 : Analyses.

Le molybdène, le silicium et le germanium sont dosés par spectrophotométrie de l'ion α.12 -molybdosilicate (germanate) après destruction par la soude (19) :

Dissoudre 1g de sel dans 50ml de soude molaire exempte de silice (normadose Prolabo conservée en récipient de polyéthylène). Traiter simultanément et de la même façon un étalon constitué d'une solution 1,1 10^{-2}M d'acide α-12-molybdosilicique (germanique) dans la soude normale. A 1ml de ces solutions ajouter 3ml de soude 1M puis 20ml de métasilicate 0,1M (dosage du molybdène) ou 20ml de molybdate 0,1M (dosage du silicium) et 40ml de tampon monochloracétique 1/1 molaire. Chauffer 10mn au bain-marie (80°C) pour accélérer l'isomérisation β ⟶ α et après refroidissement compléter à 100ml. L'absorbance est alors mesurée entre 410 et 440 nm. Un simple rapport D(échantillon) / D(étalon) fournit le titre en molybdène ou en silicium des solutions initiales. La même méthode est utilisée pour le germanium en substituant le germanate au silicate et en remplaçant le tampon monochloracétique par 30ml d'acide perchlorique molaire.

Dans le cas de PMo_{11}, cette méthode ne peut être utilisée car PMo_{12} est toujours en équilibre avec ses constituants. Le phosphore est alors dosé sous forme de phosphovanadomolybdate (47) et le molybdène par polarographie en acide chlorhydrique 5M.

2-a : Détermination du rapport Mo/X (X = Si, Ge ou P)

L'analyse effectuée sur différents échantillons conduit aux rapports :

X	essai N°	m g/l	Mo x 10^3	X x 10^4	Mo/X
Si	1	18,44	4,85	4,29	11,30
	2		3,75	3,30	11,30
	3		5,60	5,25	10,70
	recrist.		5,52	5,0	11,00
Ge	1	22	5,75	4,85	10,85
	2 (*)		7,95	5,47	14,50
	3		5,72	5,30	10,80
	4		5,55	4,82	11,50
P	1	19	4,82	4,42	10,90
	2		5,00	4,50	11,00
	recrist.(a)		4,96	4,85	10,30
	recrist.(a)		4,96	5,10	9,80

* *Le sel est préparé selon la méthode décrite par Biquard et Lamache.*

a) Les sels recristallisés sont impurs comme nous l'avons déjà signalé en B1C ce que l'analyse confirme.

2-b : Titrage de l'ammonium, courbe de destruction.

Les sels ci-dessus peuvent être formulés $(X^{n+}Mo_{11}O_{39}H_x)^{12-(x+n)}(NH_4)_{12-(x+n)}$. L'examen de leur courbe de destruction par une base forte permet d'apprécier la charge de deux façons :

Un premier point d'équivalence (pH<8) E_1, correspondant à la formation des ions provenant de la destruction de l'hétéropolyanion, permet d'évaluer la charge de l'anion.

Un deuxième point d'équivalence correspond à la neutralisation des ions NH_4^+ (pK ≃ 9).

Les deux déterminations doivent être en accord. Une vérification est obtenue en détruisant le sel par un excès de base et en titrant l'excès par l'acide.

Dans le cas du silicium et du germanium la réaction de destruction s'écrit :

pH < 7 E_1: $(XMo_{11}O_{39}H_x)^{(8-x)-} + (14+x)OH^- \longrightarrow XO_2 + 11MoO_4^{2-} + (7+x)H_2O$

E_2: $(8-x)NH_4^+ + (8-x)OH^- \longrightarrow (8-x)NH_3 + (8-x)\ H_2O$

car on vérifie que, lors du titrage de l'ammonium, ces éléments restent sous forme de silice et d'oxyde de germanium dont l'attaque par une base forte est lente (*).

Dans le cas du phosphore, le titrage instantané indique bien le couple $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} vers pH 7 (E_1') et la réaction de destruction s'écrit :

$$\left\{\begin{array}{l} \text{pH} < 7\ E_1 : (PMo_{11}O_{39}H_x)^{(7-x)-} + (16+x)OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + 11MoO_4^{2-} + (7+x)H_2O \\ \text{pH} \simeq 7\ E_1' : H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \\ \qquad E_2 : (7-x)NH_4^+ + (7-x)OH^- \longrightarrow (7-x)NH_3 + (7-x)H_2O \end{array}\right.$$

Le résultat de ces déterminations est reporté ci-dessous :

échantillon	titrage direct		NH_4^+	charge (estimée par E_1)	titrage retour (Vérification de E_2)
	E_1	E_2	(E_2-E_1)		
$SiMo_{11}$ poudre	14	21	7	8	21
$SiMo_{11}$ recrist	15	22	7	7	22
$GeMo_{11}$ poudre	15	21	6	7	21
PMo_{11} poudre	17-18 (E_1')	24	6	6	24

Les résultats se recoupent pour deux échantillons, PMo_{11} et $SiMo_{11}$ recristallisé ; en conséquence les charges de ces espèces sont respectivement 6 et 7.

Pour les échantillons $SiMo_{11}$ et $GeMo_{11}$ non recristallisés une différence d'une unité est observée entre la détermination de la charge par destruction de l'anion et par neutralisation totale du sel.

L'examen attentif des conditions de préparation des différents sels suggère une explication. En effet, $SiMo_{11}$ et $GeMo_{11}$, séparés en milieu eau-éthanol, sont synthétisés en présence d'ions sodium introduits par la solution de silicate ou de germanate ; comme les propriétés acido-basiques de ce mélange de solvant sont différentes de celles de l'eau le sel préparé en présence d'éthanol peut être moins acide que celui obtenu par recristallisation en milieu aqueux. La différence d'une unité entre la charge et le

* *Si le titrage est effectué par flacons on retrouve, à l'équilibre, $HSiO_3^-$ et $HGeO_3^-$.*

nombre de cations NH_4^+ serait alors due à la présence d'ions Na^+, les poudres étant des sels mixtes.

Deux méthodes ont permis de vérifier cette hypothèse :
- un dosage de sodium dans les échantillons
- une vérification de la charge par formation de l'hétéropolyanion mixte $XMo_{11}Co$ ce dernier présentant une acidité faible titrable.

2-c : Vérification de la charge des anions XMo_{11}

2-c-1 : Dosage du sodium par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Le domaine de sensibilité optimale pour cet ion est compris entre 10^{-5}M et 5.10^{-5}M.

Les solutions étalons $1,5.10^{-5}$ - $2,5\ 10^{-5}$ - $5\ 10^{-5}$ M en chlorure de sodium sont obtenues à partir d'une solution mère préparée par dissolution du sel R.P. dans de l'eau distillée sur quartz (exempte de sodium). L'échantillon à doser est une solution à 1,99 g/l, diluée de telle sorte que la concentration en hétéroatome soit voisine de $2\ 10^{-5}$M.

échantillon	X $\times 10^5$ M	Na $\times 10^5$ M	Na/X
$SiMo_{11}$ poudre	2	2,48	1,2
$SiMo_{11}$ recrist.	2,1	0	-
$GeMo_{11}$ poudre	2	2,30	1,15
PMo_{11} poudre	1,9	0	-

On vérifie bien ainsi que les échantillons pour lesquels une différence d'une unité de charge est observée lors de la neutralisation contiennent un ion Na^+ par mole ; les autres sels n'en contiennent pas.

2-c-2 : Formation et titrage du mixte $XMo_{11}Co$

Si l'ion XMo_{11} de départ est chargé 8^-, la réaction avec l'ion cobalteux conduit à l'ion mixte 6^- :

$$(XMo_{11}O_{39})^{8-} + Co(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow (XMo_{11}O_{39} - Co - OH_2)^{6-} + 5H_2O$$

que l'on peut acidifier suivant la réaction ci-dessous, sans variation d'absorbance (cf. avant-propos).

$$(XMo_{11}O_{39}\text{-}Co\text{-}OH_2)^{6-} + 1H_3O^+ \rightleftharpoons (XMo_{11}O_{39}HCo\text{-}OH_2)^{5-} + H_2O$$

Au contraire si la charge de l'ion XMo_{11} est 7^-, la réaction test de formation du composé cobalteux conduit à l'ion mixte 5^-. L'acidification ultérieure se traduit alors par une diminution d'absorbance, linéaire avec H_3O^+, correspondant à la destruction partielle de l'espèce mixte (avant-propos fig. D).

$$(XMo_{11}O_{39}H\text{-}Co\text{-}OH_2)^{5-} + \frac{10}{3}H_3O^+ \longrightarrow \begin{cases} (Co(OH_2)_6)^{2+} + \frac{11}{12}(SiMo_{12}O_{40})^{4-} \\ + \frac{1}{12}XO_2 + \frac{1}{2}H_2O \end{cases}$$

Pour mettre ceci en évidence, on prend 7g de $SiMo_{11}$ (échantillon non recristallisé) ce qui correspond à $2{,}85\ 10^{-3}$ mole.; ils sont additionnés à 2,85ml d'une solution de nitrate de cobalt molaire puis ajustés à 50ml (essai témoin). Le même essai est répété en ajoutant 1, puis 2, proton par silicium. Après avoir dilué dix fois la prise d'essai, l'absorbance de chaque solution est mesurée à 560nm (e = 1cm). Le témoin est ensuite titré par un acide fort.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

échantillon	essai	D_{560}	D/D_o	$\%XMo_{11}Co$	$H^+/3{,}34_x$	$\%XMo_{12}$
$SiMo_{11}$ poudre	témoin	0,61	1	100	0	0
	1 H^+	0,60	1	100	0	0
	2 H^+	0,37	0,61	61	0,3	30
	3 H^+	0,22	0,36	36	0,6	60
La courbe de titrage de l'étalon par H_3O^+ présente deux sauts de pH pour 1 H_3O^+/Si et 3,34 H_3O^+/Si.						

La charge de l'espèce 11 obtenue en milieu hydroalcoolique est donc 8 puisque l'ion mixte qui en dérive peut être acidifié jusqu'à 1 eq H_3O^+/Si sans variation d'absorbance.

Dans le cas de l'échantillon recristallisé :

échantillon	essai	D_{560}	D/Do	$\%XMo_{11}Co$	$H^+/3{,}34_x$	$\%XMo_{12}$
$SiMo_{11}$ recrist. 4,122g/50ml	témoin	0,93	1	100	0	0
	1 H^+	0,65	0,70	70	0,3	30
	2 H^+	0,38	0,41	41	0,6	60
La courbe de titrage de l'étalon par H_3O^+ présente un saut pour 3,34 H_3O^+/Si.						

La charge de l'espèce $SiMo_{11}$ recristallisée en solution aqueuse est bien de 7 puisque l'ion mixte qui en dérive ne peut être acidifié sans décomposition en espèce $SiMo_{12}$.

Dans le cas de $GeMo_{11}$, l'espèce ne peut être recristallisée. Les résultats, pour l'échantillon pulvérulent sont :

échantillon	essai	D_{560}	D/Do	$\%XMo_{11}Co$	$H^+/3,34$ x	$\%XMo_{12}$
$GeMo_{11}$ poudre 1,68g/50ml	témoin	0,69	1	100	0	0
	1 H^+	0,50	0,72	72	0,3	30
	2 H^+	0,29	0,42	42	0,6	60
	3 H^+	0,11	0,15	15	0,9	90
La courbe de titrage de l'étalon par H_3O^+ présente un saut pour 3,34 H_3O^+/Ge.						

La charge de $GeMo_{11}$, obtenu en milieu hydroalcoolique, est 7 puisque l'ion mixte qui en dérive ne peut être acidifié.

Ces observations confirment les déterminations de charge effectuées à partir des courbes de destruction.

Les sels préparés s'écrivent donc :

- $SiMo_{11}O_{39}$ Na $(NH_4)_7$: poudre isolée en milieu eau - éthanol
- $SiMo_{11}O_{39}$ H $(NH_4)_7$: sel obtenu par recristallisation, en solution aqueuse, du produit précédent
- $GeMo_{11}O_{39}H$ Na $(NH_4)_6$) : poudres isolées en milieu eau - alcool
- P $Mo_{11}O_{39}H$ $(NH_4)_6$)

L'obtention d'un sel de potassium à partir des sels précédents n'a pas été possible ; les composés se sont détruits et les solutions laissent déposer des croûtes blanches de polymolybdates de potassium.

---

x *On rappelle que 3,34 H^+/X représente la quantité de protons nécessaire à la transformation complète de l'ion $(XMo_{11}Co)^{5-}$ en ion $(XMo_{12})^{4-}$*

Notons que les ions mis en évidence en solution aqueuse sont les ions monoprotonés.

B-3 : Titrage protométrique des sels d'ammonium.

3g de sel d'ammonium sont dissous dans 20ml d'eau et titrés par une solution d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique 2M.

La courbe de titrage présente 2 inflexions :

- 1 eq. et 3,34 eq. H_3O^+/Si pour $(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ fig. (I-10a)
- 1,25 eq. et 3,34 eq. H_3O^+/Ge pour $(GeMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ fig. (I-11a).

Les pH ne sont pas stables et le premier saut disparait avec le temps (1 j pour Si, 3 j pour Ge) fig. (I-10b et I-11b). Parallèlement les courbes $D_{400} = f(H_3O^+)$ présentent deux cassures : 1 (ou 1,25) et 3,34 eq. H_3O^+ (fig. I-10c et I-11c) ce qui correspond au schéma du type :

$$(XMo_{11}O_{39}H)^{7-} \xrightarrow{1H^+} \underset{\text{instable}}{(XMo_{11}O_{39}H_2)^{6-}} \xrightarrow{2,34H^+} \frac{11}{2}(XMo_{12}O_{40})^{4-} + \frac{1}{12}XO_2$$

Ceci peut être vérifié, dans le cas de $SiMo_{11}$, en bloquant le système sous forme de l'anion mixte $SiMo_{11}Co$ par adjonction de cobalt en tampon acétique pH 4,7. Ceci n'est possible que parce que la réaction d'hydrolyse de l'ion 12 est lente devant la réaction de formation de l'ion mixte (cf. A-1-b-1). La courbe $D_{560nm} = f(H_3O^+)$ coupe l'axe des abscisses pour 3,4 eq. ce qui correspond à la formation totale de l'ion 12. La première partie présente une concavité assez importante (instabilité du composé 6^-), les tangentes se rencontrant pour 1 eq. fig. (I-10d).

Une telle vérification ne peut être faite avec le germanium car, comme cela a déjà été signalé, la réaction d'hydrolyse de l'ion 12 est rapide. La courbe $D_{560} = f(H_3O^+)$ obtenue en ajoutant la quantité nécessaire de cobalt non tamponné aux solutions immédiatement après acidification ne présente pas de cassure ; l'absorbance décroît linéairement jusqu'à 3,4 eq. Si l'on suppose que l'ion mixte se forme à partir de l'ion 11, ceci indique que le saut de pH observé n'est pas dû à un ion $GeMo_{11}$ chargé 6^-.

Plus précisément l'acidification de $(PMo_{11}O_{39}H)(NH_4)_6$ conduit, sans intermédiaire, à la précipitation du sel d'ammonium, très peu soluble, de l'anion $(PMo_{12}O_{40})^{4-}$.

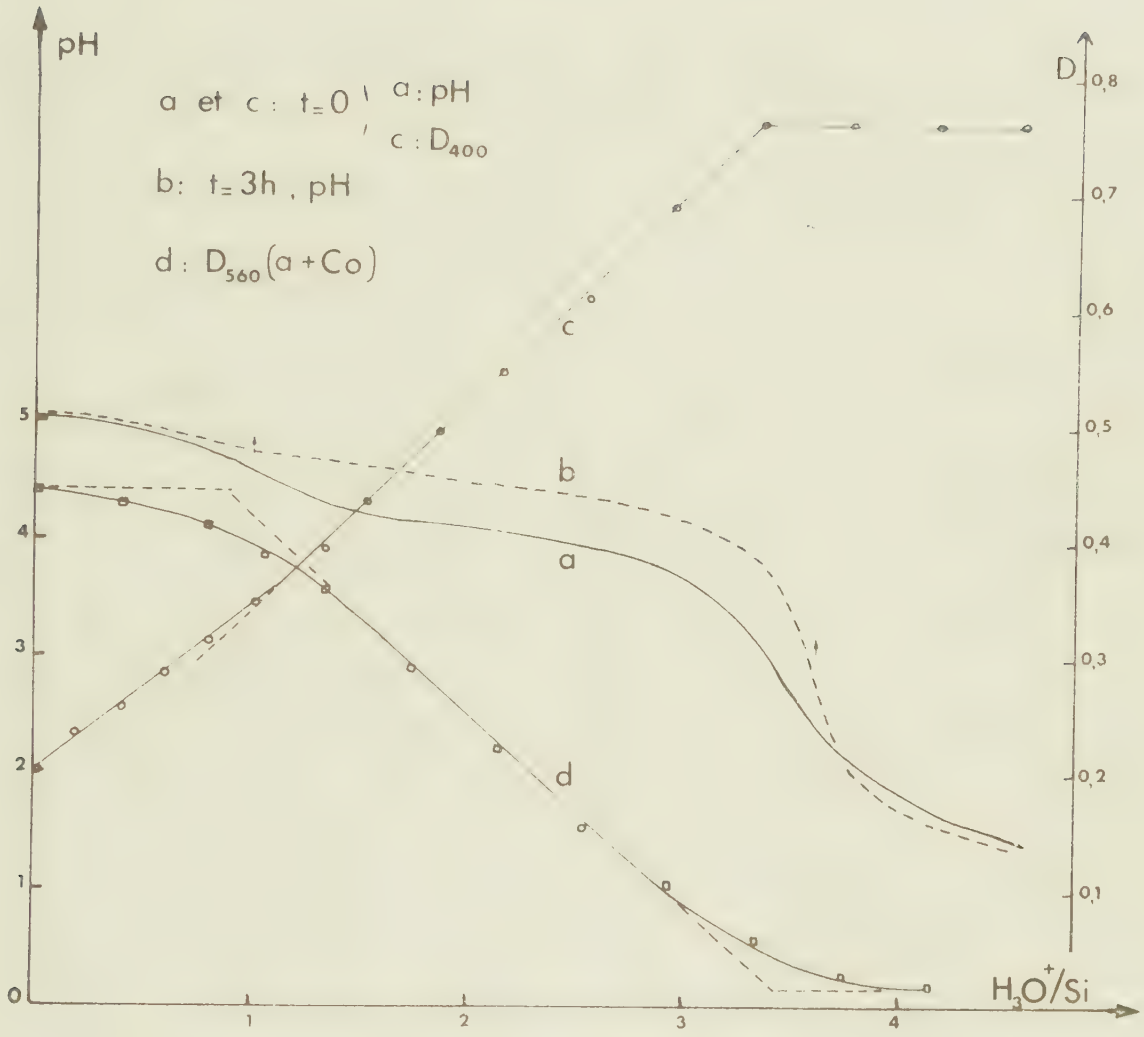


Fig I-10 : titrage protométrique de $(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-}$.

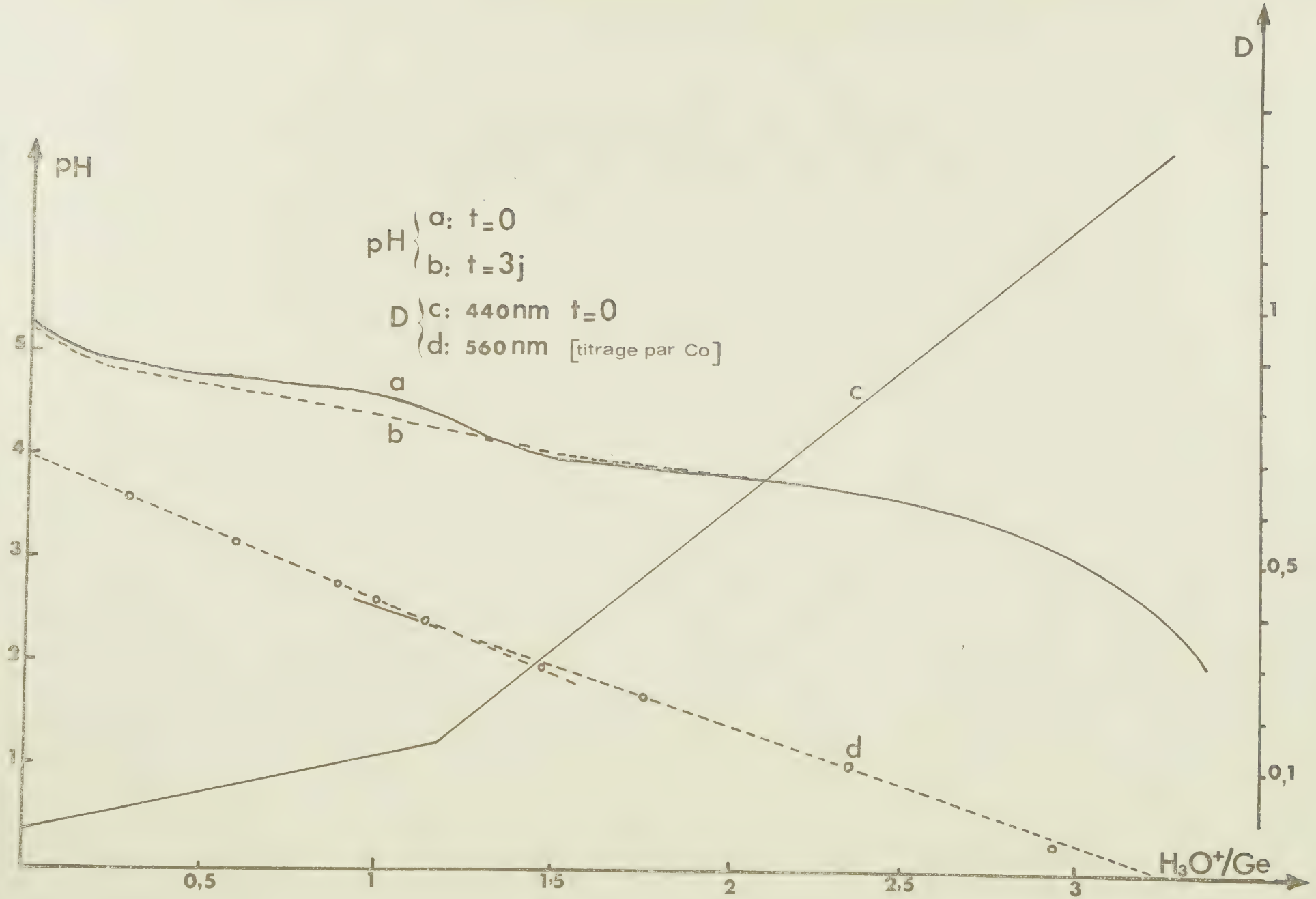


Fig I-11 : titrage protométrique de ($GeMo_{11}O_{39}H$)$^{7-}$.

Signalons que les courbes de titrage de ces sels par une base forte ne présentent pas de point d'équivalence avant le début de la destruction. Le proton mis en évidence par la formule pour respecter l'électroneutralité n'est pas une acidité titrable ; nous y reviendrons plus loin.

B-4 : Réaction avec les cations des métaux de transition.

Nous avons supposé, dans ce qui précède, que les ions mixtes $XMo_{11}O_{39}HM^{II}-OH_2)^{5-}$ se forment quantitativement par action du cobalt sur les ions $(XMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ éventuellement présents en solution. Cette hypothèse est vérifiée dans ce paragraphe.

4-a : $SiMo_{11}Co$ - $PMo_{11}Co$.

Il s'agit d'une simple vérification puisque les complexes sont connus (30) :

- 1,4g de sel octobasique $SiMo_{11}O_{39}Na(NH_4)_7$ sont dissous dans 100ml d'eau et titrés par le nitrate de cobalt. L'absorbance est mesurée à 560nm pour différentes quantités de Co (II) introduites (fig. I-12a). L'état final est atteint dès l'introduction du réactif car les absorbances sont constantes dans le temps ; la complexe formé est parfait.

La même étude conduite avec le phosphore aboutit aux mêmes conclusions.

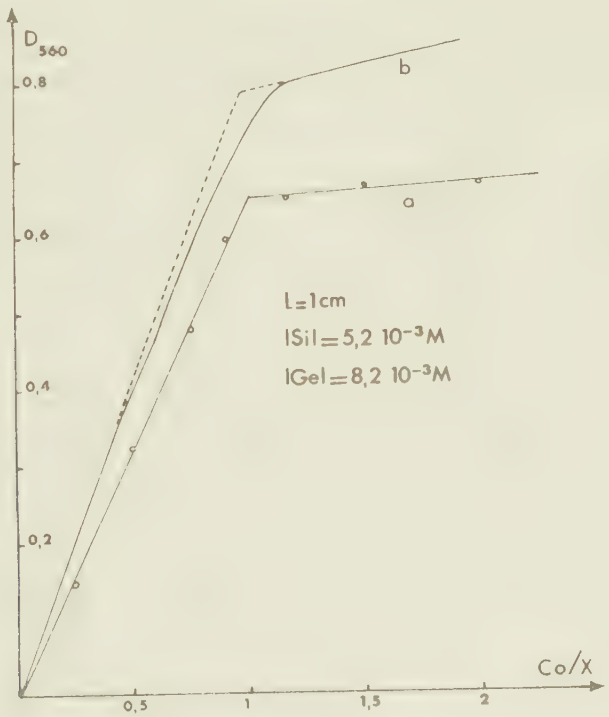


Fig. I-12 : Titrage de $SiMo_{11}$ et $GeMo_{11}$ par Co (II).

4-b : $GeMo_{11}Co$.

Ce complexe n'a jamais été décrit, ni isolé. Le titrage du sel d'ammonium de $GeMo_{11}$ par le cobalt permet de vérifier son existence, de s'assurer de sa stabilité et de constater rapidement que ses propriétés sont analogues de celles de $SiMo_{11}Co$. On l'obtient en dissolvant 4,2g de $(GeMo_{11}O_{39}H)\ (NH_4)_7$ dans 50ml d'eau. Des prises de 5ml sont mélangées à des quantités croissantes de Co(II) et l'ensemble est ajusté à 20ml. Les spectres des solutions ($450nm < \lambda < 650nm$, e = 1cm) sont homothétiques et tendent vers un spectre limite, représenté fig. C-b de l'avant-propos, qui est analogue à celui de $SiMo_{11}Co$. L'absorbance à 560nm croît quasi linéairement jusqu'à ce que la proportion soit de un atome de cobalt par atome de germanium ; l'absorption résiduelle est due au cobalt libre (fig. I-12b). Le complexe est moins parfait que celui du silicium.

Le comportement acido-basique du complexe est illustré comme suit : 4,2g de $(GeMo_{11}O_{39}H)\ (NH_4)_7$ sont dissous dans 25ml d'eau. Des portions de 5ml sont traitées par le cobalt (3,7ml d'une solution 0,1 M en cobalt) puis par la soude, selon les quantités indiquées par le tableau ci-après, et ajustées à 50ml ; les spectres sont relevés de 650 à 450nm. Ils sont identiques pour les essais 1, 2, 4 ; l'essai 3 fournit un spectre homothétique d'absorbance moindre.

essai	OH^-/Ge	Mode opératoire	pH	D_{560}	% $GeMo_{11}Co$
1	0	$GeMo_{11}$ + Co	4,6	0,56	100
2	1	$(GeMo_{11}+Co)+OH^-$	5,15	0,56	100
3	5	$(GeMo_{11}+Co)+OH^-$	5,65	0,42	75
4*	1	$(GeMo_{11}+OH^-)+Co$	5,10	0,56	100

On retrouve un comportement analogue à celui de $SiMo_{11}Co$, c'est-à-dire existence d'une acidité faible mais titrable. Une alcalinisation plus poussée détruit l'ion mixte selon la réaction classique.

$$(GeMo_{11}O_{39}\text{-}Co\text{-}OH_2)^{6-} + 16OH^- \longrightarrow \begin{cases} GeO_2 + 11Mo_4^{2-} + Co(OH)_2 \text{ (polymérisé)} \\ + 8\ H_2O \end{cases}$$

Ainsi, comme pour le silicium, l'ion $(GeMo_{11}O_{39})^{8-}$ existe ; il se détruit lentement en solution (* essai 4 : où dans ce cas l'addition de cobalt est faite 15mn après introduction de la base).

L'ensemble de ces résultats justifie les hypothèses utilisées aux paragraphes précédents : la réaction avec le cobalt permet d'estimer la proportion de $GeMo_{11}$ présent en solution et d'apprécier sa charge.

L'action d'autres éléments de transition (Mn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Fe^{III} ...) conduit aux mêmes résultats. Une méthode de préparation améliorée peut ainsi être proposée pour la préparation des ions mixtes : elle consiste à réaliser une solution où l'ion 11 est synthétisé selon le procédé précédemment décrit, puis à y ajouter la quantité stoechiométrique d'une solution d'ion métallique divalent et à laisser cristalliser à 0°C ; le rendement est voisin de 95%.

B-5 : Etude polarographique.

Les composés précédents n'ont pu être polarographiés en raison de leur instabilité. En effet, nous avons montré que la dilution les dégradait rapidement ; en particulier l'examen de la fig. (I-5) montre leur inexistence pour des concentrations inférieures à 10^{-3}M, qui est une limite supérieure pour les concentrations utilisées en polarographie (*). Toutefois leur polarogramme doit être voisin de celui des espèces mixtes $XMo_{11}M^{II}$ qui en dérivent lorsque le métal divalent est moins électroréductible que le molybdène (VI), ce qui est le cas du cobalt, du manganèse, du zinc et du nickel. En effet, le potentiel de réduction des molybdènes doit être peu affecté par la présence du métal étranger car Massart, Launay, Hervé et Fruchart ont montré que les électrons introduits pour former un dérivé réduit à 2 ou 4 électrons ne se localisent pas dans un groupement de trois octaèdres contenant le métal (32). On observe effectivement de faibles différences dans les valeurs des potentiels de demi-vague des ions $SiMo_{11}Ni$ et $SiMo_{11}Co$ à pH 5 et l'on peut considérer que

---

(*) *Ceci explique qu'on ait pu parfois affirmer que les 11-molybdosilicates ou 11-molybdogermanates avaient un polarogramme voisin de celui des espèces molybdiques dans les mêmes conditions de milieu.*

l'ion $SiMo_{11}$ aurait, à ce pH, un polarogramme analogue : 3 vagues de deux électrons, dont les potentiels de demi-vague seraient légèrement plus négatifs. C'est ce qui est illustré par le tableau ci-dessous où les potentiels de demi-vague sont en volts par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

M	ion mixte	$E\frac{1}{2}$ en volts/E.C.S. à pH = 6,2		
		O ⟷ II	II ⟷ IV	IV ⟷ VI
Mo^{VI}	$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ (a)	dédoublée +0,250 +0,100	- 0,180	- 0,320
Sn^{IV}	$(SiMo_{11}O_{39}Sn\text{-}O)^{6-}$ (b)	dédoublée -0,110 -0,170	- 0,330	- 0,480
Cr^{III}	$(SiMo_{11}O_{39}Cr\text{-}OH_2)^{5-}$ (b)	- 0,250	- 0,320	- 0,420
Ni^{II}	$(SiMo_{11}O_{39}Ni\text{-}OH_2)^{6-}$ (c)	- 0,320	- 0,430	- 0,580
Co^{II}	$(SiMo_{11}O_{39}Co\text{-}OH_2)^{6-}$ (c)	- 0,300	- 0,420	- 0,570
Zn^{II}	$(SiMo_{11}O_{39}Zn\text{-}OH_2)^{6-}$ (c)	- 0,280	- 0,370	- 0,520

a) ref. (19) et (20) *c) M. Leyrie Thèse de 3e cycle*

b) ces espèces sont décrites au chap. II.

B-6 : Spectrophotométrie.

Pour les raisons énoncées au paragraphe précédent, il est nécessaire d'opérer à des concentrations supérieures à $2\ 10^{-2}$M si l'on veut étudier des solutions contenant suffisamment d'espèce 11. Cette dernière n'est d'ailleurs jamais seule présente, ce qui nécessite de connaître exactement l'état du système pour en déduire le spectre de l'espèce XMo_{11}. Une possibilité est offerte en mettant à profit la dégradation de l'ion XMo_{12} dans le domaine où se forment l'ion XMo_{11} et les autres espèces molybdiques. Il suffit, en principe, d'estimer la quantité d'ion XMo_{11} par la réaction avec le cobalt pour construire le spectre de l'ion 11, connaissant les spectres de XMo_{12} et des espèces molybdiques. Le coefficient d'extinction molaire mesuré, ε_{mes}, est alors une fonction des coefficients d'extinction molaire de l'ion 12, des polymolybdates, de l'ion 11 et de la fraction x d'acide 12 décomposé :

$$\varepsilon_{11} = \frac{\varepsilon_{mes} - \varepsilon_{12}}{x} + (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{Mo})$$

La difficulté expérimentale réside dans la très forte valeur des ε_i dans le domaine spectral caractéristique où il serait intéressant de connaître le spectre de l'ion 11. Ainsi pour $280 < \lambda < 320nm$, $1,5.10^4 < \varepsilon_{12} < 2,2.10^4$ M^{-1} cm^{-1} ce qui entraîne, en utilisant des cuves très fines ($e = 5.10^{-3}cm$), des absorbances de l'ordre de 1,5 à 2,2. Une méthode différentielle peut être utilisée, en remarquant que, pour ces valeurs élevées d'absorbance, la sensibilité du détecteur est assez faible et le taux de lumière parasite non négligeable. Sans prétendre obtenir des valeurs quantitatives de grande précision, la méthode doit permettre de tracer l'allure générale du spectre de l'ion 11. Pour ce faire, ε_{12} étant parfaitement connu à toutes longueurs d'onde, il est nécessaire de connaître ε_{Mo}. Une deuxième difficulté se présente car la nature des espèces molybdiques, en solution aqueuse, dépend de nombreux facteurs tels que la force ionique, le pH, la concentration ; ε_{Mo} doit être évalué dans les conditions de concentration, de force ionique et de pH identiques à celles des solutions étudiées.

5-a : $SiMo_{11}$: spectre calculé.

22,8g d'acide $H_4SiMo_{12}O_{40}$ sont dissous dans 100ml d'eau ($|Si| = 0,2$ M). Des fractions de 2ml de la solution précédente sont additionnées, en quantités croissantes d'une fraction à l'autre, de soude 9,4 M et ajustées à 20ml ($|Si| = 2.10^{-2}$M). Les échantillons sont conservés 18h à 25°C. On les titre ensuite par le cobalt pour évaluer la proportion d'ion 11 formé ; le spectre des solutions est relevé en mesurant l'absorbance d'un témoin (acide non neutralisé) par rapport à nos solutions utilisées comme référence. On détermine ainsi, directement $(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{mes})$. x étant connu, la force ionique μ est calculée, le pH mesuré et l'on prépare des solutions de molybdate de même concentration, acidifiées à ces pH, la force ionique étant complétée par NaCl, ε_{Mo} peut être calculé pour chaque échantillon. Une partie des résultats est rassemblé dans les tableaux ci-après, où x représente la fraction de XMo_{11}, $A = (\varepsilon_{mes} - \varepsilon_{12}) \cdot 10^{-3}$; $B = (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{Mo}) \cdot 10^{-3}$.

échantillon	OH^-/Si	D_{560} *	x	pH	$\mu = 0,2 + 0,42\ x$
1	4	0,1	0,08	1,1	0,2 M
2	5	0,36	30	4,4	0,32 M
3	7	0,67	54	4,6	0,43 M

λ_{nm}	ε_{Mo}		$\varepsilon_{12} \cdot 10^{-3}$	B		A		A/x		$\varepsilon_{11} \cdot 10^{-3}$
	2	3		2	3	2	3	2	3	
260	2,06	2,24	28	26	25,8	0,6	0,3	2	0,5	20
270	1,5	1,7	21,5	20	19,8	1,1	1,9	3,6	3,5	24,6
280	1,2	1,3	18,9	17,7	17,6	0,5	0,4	1,6	0,7	17,7
290	0,9	1,0	18,9	18	17,8	-0,4	-2,3	-1,3	-4,2	16,7
300	0,6	0,6	19,2	18,6	18,5	-1,4	-5,3	-4,6	-9,8	14,0
310	0,2	0,3	18,2	17,9	17,9	-2	-7	-12,9	-11,6	11,6
320	0,1	0,09	15,3	15,2	15,2	-2	-7	-6,6	-12,9	9,3
330	-	-	11,3	11,3	11,3	-1,6	-5,6	-4,3	-8,3	7
350	-	-	6,5	6,5	6,5	-1	-3,5	-2,6	-4,6	2,9
360	-	-	4,0	4,0	4,0	-0,8	-2,5	-2,3	-3,7	1,7
370	-	-	3,0	3,0	3,0	-0,7	-2	-2,3	-3,1	1,7
380	-	-	2,1	2,1	2,1	-0,7	-1,7	-2	-2,7	0,1

Le spectre de cette espèce est représenté fig. (I-13b) comparativement à celui de l'ion 12 ; le spectre des espèces molybdiques rapporté à la concentration en ion 11 est également représenté.

On remarque de suite que le spectre de l'ion 11 est intermédiaire entre celui de l'ion 12 et des espèces molybdiques, sans

---

* *L'absorbance d'un échantillon renfermant 100% de $SiMo_{11}Co$ serait D = 1,25.*

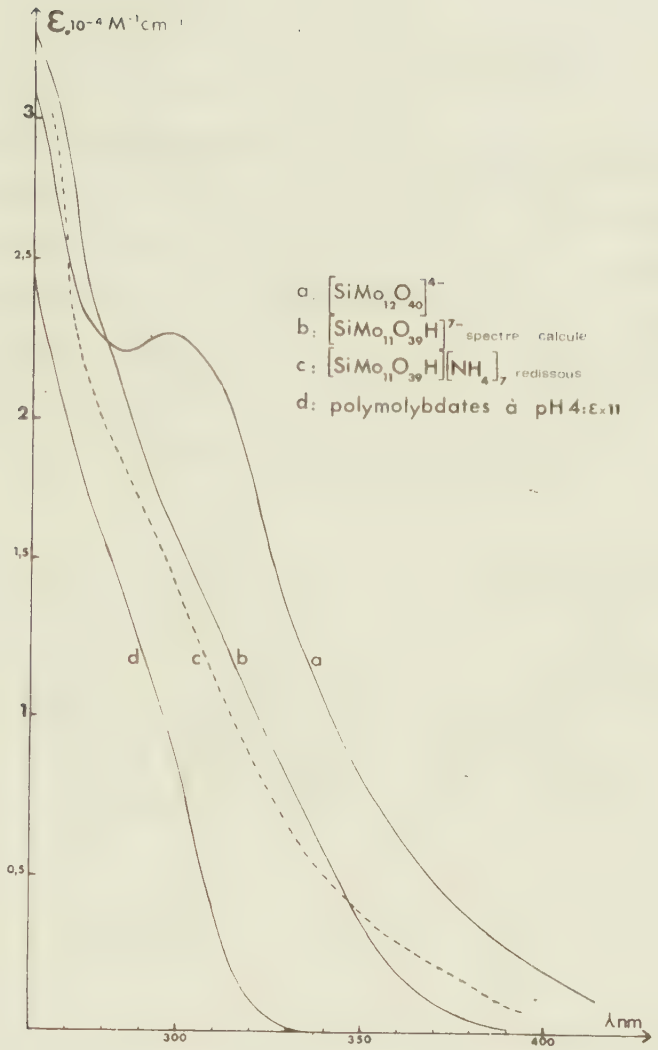


Fig. I-13 : Spectres comparés de $SiMo_{12}$ - $SiMo_{11}$ et polymolybdates.

leur être homothétique. Le coefficient d'extinction molaire est faible, mais non négligeable, au delà de 360nm, ce qui explique la coloration jaune de l'anion. Il existe un point isobestique entre les spectres de l'ion 11 et celui de l'ion 12 pour 280nm ($\varepsilon \neq 22{,}6\ 10^3$).

Ces résultats peuvent être comparés à une mesure directe, dont nous avons signalé plus haut les inconvénients. Ainsi, compte tenu des valeurs élevées des coefficients d'absorption, le spectre d'une solution 10^{-2}M en ion 11, obtenue par dissolution du sel d'ammonium, peut être relevé sur cuves de $5\ 10^{-3}$cm. Il est représenté fig. (I-13c et I-14b).; son allure est très voisine de celle du spectre calculé, mais il ne passe pas par le point isobestique

(280nm) ; au delà de 360nm, zone où les molybdates n'absorbent pas, il tend vers le spectre de l'anion 12. On vérifie ainsi qu'en solution, l'anion 11, métastable, se décompose par dilution en ion 12 et espèces molybdiques.

6-b : Etude de l'évolution du spectre de $SiMo_{11}$ avec la dilution.

La solution du sel d'ammonium ($|Si| = 10^{-2}$M) est diluée plusieurs fois ($|Si| = 10^{-2}$, $2\ 10^{-3}$, 10^{-3}, 10^{-4} M). Les spectres ($260 < \lambda < 400$nm) ne passent pas par le point isolestique à 280nm ; un épaulement rappelant le maximum du spectre de l'ion 12 (290nm) apparaît fig. (I-14-d et e). En solution aqueuse l'anion 11 se dégrade en ion 12 et espèces molybdiques.

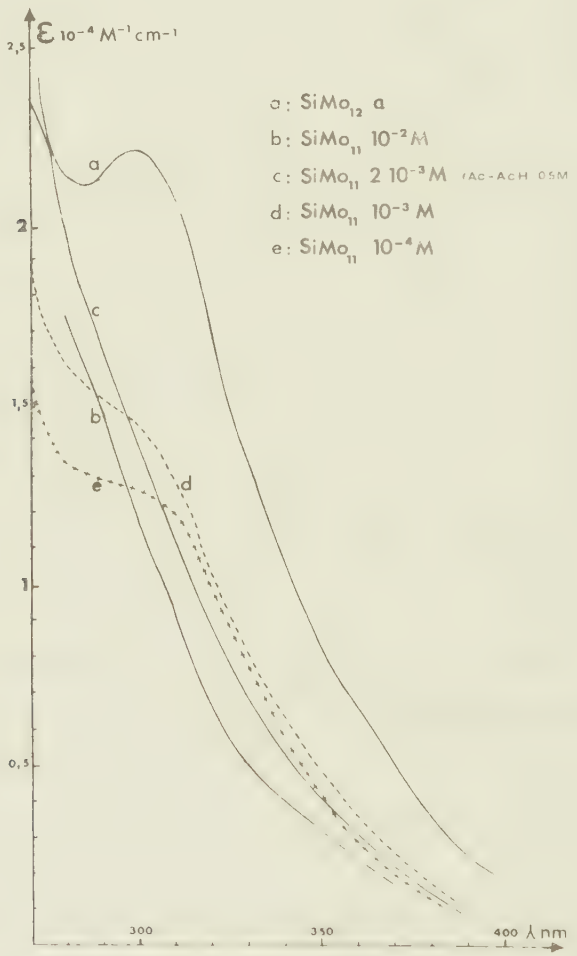


Fig. I-14 : Evolution du spectre d'une solution de $SiMo_{11}$ avec la dilution.

6-c : Influence des ions complexants sur le spectre de l'ion $SiMo_{11}$.

La solution 10^{-2}M en $SiMo_{11}$ est diluée par un tampon acétique 0,5 M de pH 4,7 (pH optimal de formation de l'ion 11).

Le spectre de la solution ($|Si| = 2\ 10^{-3}$) est représenté sur la fig. (I-14c) ; il ne présente plus d'épaulement et est intermédiaire entre celui des espèces molybdiques et celui de l'ion 11. Ceci peut être vérifié de la manière suivante : si seuls existent en solution l'ion $SiMo_{11}$ et ses produits de dégradation, dus à la réaction $SiMo_{11} \xrightarrow{CH_3COO^-} SiO_2$ + polymolybdates, on doit avoir la relation :

$$(\varepsilon_{mes} - 11\ \varepsilon_{Mo}) = x\ (\varepsilon_{11} - 11\ \varepsilon_{Mo})$$

où ε_{mes} est l'absorbance de la solution dans le tampon et x la fraction d'ion 11 non décomposée. En portant $(\varepsilon_{mes} - 11\ \varepsilon_{Mo}) = \Delta'$ en fonction de $(\varepsilon_{11} - 11\ \varepsilon_{Mo}) = \Delta$, pour différentes longueurs d'onde, on doit avoir une droite de pente x [x]. C'est ce qui est observé (fig. I.15). En première approximation x = 0,40 si la concentration en ion acétate est 0,5 M.

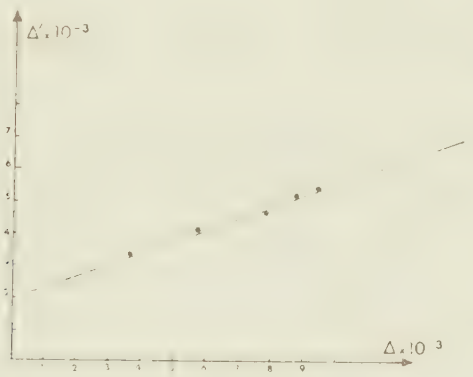


Fig. I-15 : Evaluation de la proportion de $SiMo_{11}$ présent en tampon acétique 0,5 M de pH 4,7.

L'influence des ions du tampon est donc, à nouveau, mise en évidence puisqu'en présence d'ions acétates 40% seulement de l'undécamolybdosilicate restent présents en solution.

---

[x] *On utilise le spectre calculé de $SiMo_{11}$.*

6-d : Spectre de $GeMo_{11}$

La même méthode permet de calculer le spectre de $GeMo_{11}$.

échantillon	OH^-/Ge	D_{560}	x
1	0 ($GeMo_{12}H_4$)	0,024	0
2	4 $(GeMo_{12})^{4-}$	0,045	0
3	5,4	0,33	0,34
4	6,4	0,53	0,55
5	6,9	0,62	0,64
6	7,8	0,82	0,85

λ_{nm}	$\varepsilon_{12}.10^4$	$(\varepsilon_{mes}-\varepsilon_{12}).10^4$				$10^4.(\varepsilon_{12}-\varepsilon_{Mo})$	$\varepsilon_{11}.10^4$			
		3	4	5	6		3	4	5	6
260	3,34	0,12	0,02	0,08	0,06	3,13	3,48	3,16	[illegible]	2,95
270	2,62	0,26	0,20	0,24	0,24	2,45	3,2	2,80	2,81	2,[illegible]
280	2,24	0,20	0,14	0,20	0,19	2,10	2,70	2,41	2,41	2,3[illegible]
290	2,18	0,03	-0,10	-0,08	-0,13	2,08	2,17	1,90	1,95	1,93
300	2,16	-0,09	-0,41	-0,44	-0,54	2,09	1,83	1,34	1,41	1,46
310	2,04	-0,22	-0,58	-0,65	-0,78	2,00	1,37	1,0	1,0	1,1
320	1,74	-0,24	-0,57	-0,64	-0,78	1,70	1,03	0,70	0,80	0,81
330	1,38	-0,19	-0,49	-0,49	-0,62	1,38	0,82	0,60	0,62	0,65
340	1,22	-0,15	-0,36	-0,40	-0,53	1,22	0,80	0,57	0,60	0,59
350	0,96	-0,11	-0,25	-0,29	-0,38	0,96	0,64	0,51	0,51	0,51
360	0,76	-0,10	-0,17	-0,21	-0,31	0,76	0,48	0,45	0,44	0,40
370	0,60	-0,09	-0,15	-0,18	-0,24	0,60	0,34	0,33	0,32	0,32
380	0,50	-0,08	-0,15	-0,17	-0,22	0,50	0,27	0,23	0,24	0,24
390	0,42	-0,08	-0,15	-0,16	-0,20	0,42	0,19	0,15	0,17	0,19
400	0,38	-0,08	-0,14	-0,15	-0,18	0,38	0,15	0,13	0,15	0,17

L'accord reste acceptable entre les différents essais (moins de 15% d'écart dans la zone ultra-violette où l'incertitude est maximum les absorptions étant très fortes).

Le spectre de $(GeMo_{11})^{7-}$ est représenté fig. (I-16b) par comparaison à celui de l'ion $(GeMo_{12})^{4-}$; le spectre du sel redissous ($|Ge| = 10^{-2}M$) est également reproduit (fig. I-16c).

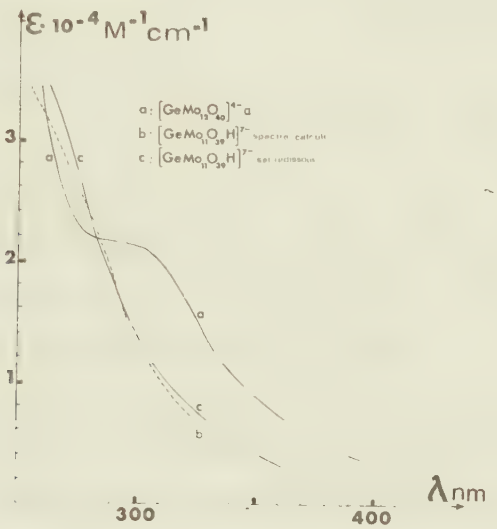


Fig. I-16 : Spectres comparés de $GeMo_{12}$ et $GeMo_{11}$

Ceci confirme les observations faites précédemment, à savoir que la réaction avec le cobalt (II) permet de titrer $GeMo_{11}$ puisque, en appréciant ce dernier sous forme de $GeMo_{11}Co$, le spectre calculé est très peu différent du spectre du sel redissous, et que l'hydrolyse de $GeMo_{11}$ est une réaction lente.

Signalons également, que, bien que voisins, les spectres de $SiMo_{12}$ α et de $GeMo_{12}$ α ne sont pas identiques contrairement aux conclusions de Biquard et Lamache (44). L'identification de $SiMo_{11}$ faite par ces auteurs à l'aide de cette hypothèse ne peut donc être tenue pour certaine.

En conclusion, les caractéristiques spectroscopiques des espèces undécamolybdosiliciques et germaniques sont très voisines de celles des ions α-undécatungstosiliciques (94).

I-C : PREPARATION ET ETUDE DE 9-MOLYBDOSILICATES (GERMANATES, PHOSPHATES).

L'examen des résultats du ϕ I-A laisse supposer l'existence, en solution diluée, d'autres espèces intermédiaires dans la dégradation des ions XMo_{12}. D'autre part une étude préliminaire des conditions de précipitation des ions XMo_{11} montre qu'on isole, en solution aqueuse, des espèces autres que les polymolybdates, de rapport Mo/X voisin de 9.

C-1 : Préparation des 9-molybdosilicates (germanates - phosphates) d'ammonium ou de sodium.

C-1-a : 9-molybdosilicate et 9-molybdogermanate d'ammonium.

Sur 32g d'heptamolybdate d'ammonium verser 50ml d'eau froide (0°C) ; une partie du solide reste en suspension. Préparer, juste avant l'emploi, une solution de 4,3g de métasilicate de sodium dans 30ml d'eau froide. On verse alors 40ml d'acide acétique 4M sur l'heptamolybdate puis, rapidement, le silicate. La solution jaunit, ce qui indique l'apparition de $SiMo_{11}$. Après dissolution complète du molybdate, on précipite le 9-molybdosilicate d'ammonium par addition de 30g de nitrate d'ammonium. Après décantation (12h à 0°C), le précipité blanc est filtré, lavé à l'éthanol froid (0°C) et séché à l'éther de pétrole. On obtient ainsi 19g de sel d'ammonium (Rdt 60%).

La même préparation est applicable au germanium en remplaçant le métasilicate par une solution de germanate.

Les sels ne sont pas recristallisables. En effet, la recristallisation de $SiMo_9$ fournit des cristaux prismatiques jaune pâle, dont l'analyse et les propriétés montrent qu'il s'agit du sel $(SiMo_{11}O_{39}H)\ (NH_4)_7$. Dans le cas du germanium, les cristaux blancs isolés sont essentiellement des cristaux d'heptamolybdate souillés de polygermanates.

C-1-b : 9-molybdogermanate de sodium.

78,4g de molybdate de sodium sont dissous dans 50ml d'eau ; puis acidifiés par 42ml d'acide perchlorique concentré (réactif R.P.). On verse alors dans la solution 100ml d'une solution de germanate de sodium 0,36 M. Après neutralisation de l'excès de soude introduit avec le germanate, par 5ml d'acide perchlorique

concentré, la solution est jaune (formation de $GeMo_{11}$) ; elle se décolore progressivement. On laisse cristalliser à 0°C après avoir ajouté 21g de perchlorate de sodium. Le 9-molybdogermanate de sodium, soluble, n'est pas recristallisable. Un essai de recristallisation, à température ambiante, fournit en effet un solide blanchâtre riche en polygermanates.

La même préparation appliquée au silicium fournit un solide blanc de composition voisine du rapport Mo/si = 9 mais souillé de silice.

C-1-c : 9-molybdophosphate d'ammonium.

16g d'heptamolybdate d'ammonium sont dissous dans le mélange de 10ml d'acide monochloracétique 4M et de 10ml d'acide orthophosphorique molaire. La solution est jaune. On laisse cristalliser à 0°C après avoir introduit 15g de nitrate d'ammonium. On sépare des cristaux, jaunâtres, du composé PMo_9 (sel N° 1).

Une préparation analogue à celle des sels d'ammonium de $SiMo_9$ et de $GeMo_9$ (milieu acétique et acide phosphorique) fournit un solide blanc, peu soluble, de composition voisine de 9 (sel N° 2).

Nous décrivons plus loin ces deux sels dont la pureté et la nature restent encore douteuses.

Tous ces sels d'ammonium sont peu solubles.

C-2 : Analyses.

Molybdène, silicium, germanium et phosphore sont dosés comme indiqué précédemment (ϕ B-2).

C-2-a : détermination du rapport Mo/X (X = Si, Ge ou P)

Pour différents échantillons l'analyse conduit aux résultats suivants, rapportés à 1g de produit initial.

X	Essai	Mo x 10^3	X x 10^4	Mo/X
Si	1	4,66	4,80	9,67
	2	4,66	4,98	9,35
	3	4,40	4,80	9,15
	4	4,05	4,50	9,06
	5	4,15	4,65	8,92
	6(a)	5,50	5,25	10,7
Ge	1	4,65	4,85	9,56
	2(b)	2,34	2,56	9,14
	3(b)(a)	4,17	7,15	5,8
	4(a)	4,00	0,75	5,3
P	1	4,10	4,59	8,95
	2	4,22	4,60	9,18

a) sels recristallisés

b) sels de sodium.

c-2-b : titrage de l'ammonium ; détermination de la charge.

La courbe de titrage des sels d'ammonium par une base forte permet de doser l'ammonium et d'apprécier la charge (cf. B-2-b).

échantillon	titrage $_{OH^-}$/X direct:		charge (estimée par E_1)	NH_4 (E_2-E_1)	Titrage retour
	E_1	E_2			
$SiMoNH_4$	12	22	6	10	22
$GeMo_9NH_4$	12	22	6	10	22

Les déterminations répétées sur des échantillons différents conduisent toujours aux valeurs rapportées dans le tableau ci-dessus.

Il apparaît une différence importante, toujours la même, entre la charge et le nombre de cations. Aucune explication, autre que la coprécipitation des sels d'ammonium et de nitrate d'ammonium,

n'a pu être trouvée(*). Une masse molaire anormalement élevée est d'ailleurs observée.

Nous formulerons donc ces cels

$(SiMo_9O_{34}H_4)^{6-}$ et $(GeMo_9O_{34}H_4)^{6-}$

et ce, sans préjuger de la structure à l'état solide.

c-3 : Courbe de titrage protométrique.

La courbe de titrage protométrique des sels d'ammonium présente un point d'équivalence pour 3 H_3O^+ (Si et Ge) et, dans le cas du germanium, un point d'équivalence intermédiaire (1,5 H_3O^+/Ge) qui s'estompe après quelques heures (fig. I-17-a et b). Non nulle l'absorbance à 390nm (fig. I-17-c) varie peu jusqu'à 0,4 éq. Elle croît ensuite linéairement jusqu'à 3 éq., avec rupture de pente vers 1,5 éq., et reste constante au delà.

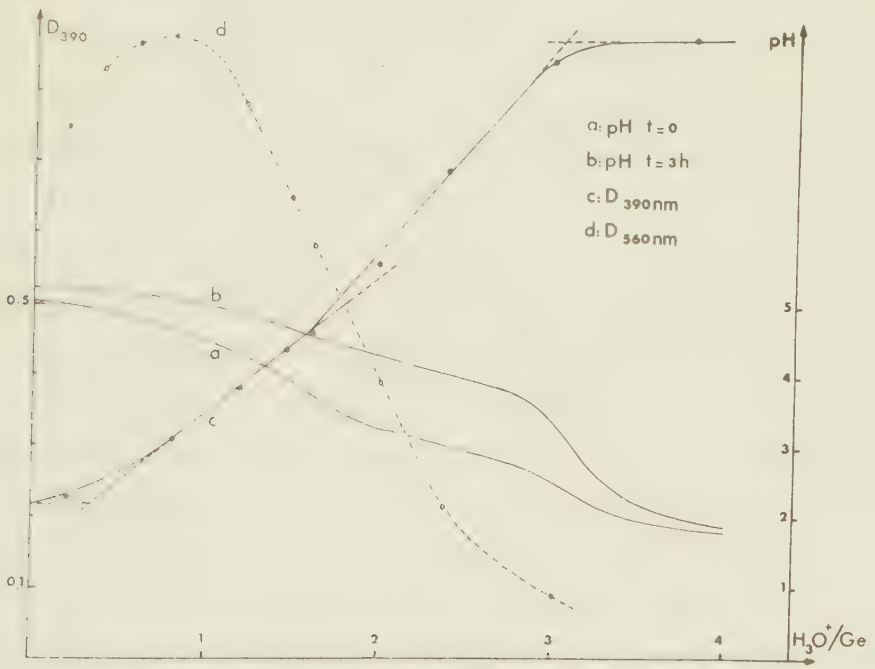


Fig. I-17 : titrage protométrique de $GeMo_9$

(*) *L'examen des spectres Raman indique la présence d'une bande due aux nitrates.*

Ceci peut être interprété par les schémas réactionnels suivants :

$$X = Si \left\{ \begin{array}{l} (SiMo_9O_{34}H_4)^{6-} + 3\ H_3O^+ \longrightarrow \frac{3}{4}\ (SiMo_{12}O_{40})^{4-} + \frac{1}{4}\ SiO_2 + \frac{13}{2}\ H_2 \\ \textit{décomposition rapide du 9-molybdosilicate en 12-molybdosilicate} \end{array} \right.$$

$$X=Ge \left\{ \begin{array}{l} (GeMo_9O_{34}H_4)^{6-} + 3/11\ H_3O^+ \rightleftharpoons \frac{9}{11}\ (GeMo_{11}O_{39}H)^{7-} + \frac{2}{11}GeO_2 + 2H_2O\ (*) \\ \frac{9}{11}\ (GeMo_{11}O_{39}H)^{7-} + \frac{9}{11}H_3O^+ \longrightarrow \frac{9}{11}\ (GeMo_{11}O_{39}H_2)^{6-} + \frac{9}{11}\ H_2O \\ \frac{9}{11}\ (GeMo_{11}O_{39}H_2)^{6-} + \frac{21}{11}H_3O^+ \longrightarrow \frac{3}{4}\ (GeMo_{12}O_{40})^{4-} + \frac{3}{44}GeO_2 + \frac{24}{11}H_2O \end{array} \right.$$

C-4 : Réaction sur les cations des métaux de transition.

c-4-a : M = Co^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}.

Les solutions aqueuses des ions $(GeMo_9O_{34}H_4)^{6-}$ et $(SiMo_9O_{34}H_4)^{6-}$ sont jaunâtres ; elles réagissent sur les solutions de nitrate de cobalt (II), ou d'autres métaux (Mn^{II}, Zn^{II}, Ni^{II}). D'autre part la recristallisation de $(SiMo_9)(NH_4)_6$ conduit à $(SiMo_{11})(NH_4)_7$; ceci conduit à penser que les ions 9 sont en équilibre avec les ions 11 en solution et que l'équilibre peut être déplacé vers l'anion 11 par formation du mixte $(XMo_{11}M^{II})^{5-}$. Pour le vérifier :

2,4g de 9-molybdosilicate d'ammonium sont dissous dans 50ml d'eau ; des fractions de 4ml sont additionnées de quantités croissantes de Co(II) puis ajustées à 20ml. Le spectre des solutions est relevé de 650 à 400nm.

(*) *La validité d'un tel schéma peut être controlée à l'aide du test habituel (addition de cobalt (II) aux solutions). La courbe absorptiométrique traduisant la formation de l'ion mixte au cobalt* (λ=560nm) *présente un maximum arrondi suivi d'une décroissance quasi-linéaire. L'extrapolation des parties linéaires correspond à l'acidité de* $GeMo_{11}Co$ *qui est peu différente de 0,3 éq.* H_3O^+/Ge *fig. I-17d). L'absorbance correspondante* (D_{560} = 1,22) *fournit un coefficient d'absorption molaire peu différent de 96 qui est celui de* $(GeMo_{11}Co)^{5-}$.

Tous les spectres sont homothétiques de celui de l'ion $(SiMo_{11}Co)^{5-}$. La variation d'absorbance à 560nm est représentée fig. (I-18a) ; elle croît linéairement et fortement jusqu'à 0,8 éq. Co/Si, moins fortement ensuite, l'absorption résiduelle étant due au cobalt en excès.

Fig. I-18 : Réaction des espèces XMo_9 avec Co(II)

De même :

5g de 9-molybdogermanate d'ammonium sont dissous dans 50ml d'eau ; des fractions de 5ml sont additionnées de quantités croissantes de Co(II) puis ajustées à 20ml.

Les spectres relevés de 650 à 400nm sont homothétiques de celui de l'ion $(GeMo_{11}Co)^{5-}$. La variation d'absorbance à 560nm (fig. I-18b) est quasi linéaire au départ ; la courbe s'infléchit ensuite puis croît linéairement, mais faiblement (absorption résiduelle du cobalt). L'extrapolation des tangentes aux extrémités fournit la composition 0,8 Co^{II}/Ge.

Ceci est en accord avec la transformation suivante :

$$(XMo_9O_{34}H_4)^{6-} \longrightarrow \frac{9}{11}\ (XMo_{11}O_{39}H)^{7-} + \frac{2}{11}\ XO_2 + \frac{3}{11}\ OH^- + \frac{16}{11}\ H_2O$$

où l'ion 11 réagit ensuite sur le cobalt pour former l'ion mixte.

$$\frac{9}{11}\ (XMo_{11}O_{39}H)^{7-} + \frac{9}{11}\ Co^{2+} \longrightarrow \frac{9}{11}\ (XMo_{11}O_{39}HCo)^{5-}$$

On vérifie également que la valeur extrapolée de l'absorbance correspond aux 9/11 de l'absorbance du mixte pour la même concentration en hétéroatome.

D'autre part, la dissolution directe du sel d'ammonium de $SiMo_9$ dans une solution de nitrate de cobalt fournit, après abandon de la solution, des cristaux de $(SiMo_{11}O_{39}\ Co\text{-}OH_2)(NH_4)_6$. On n'observe pas la formation d'un mixte dérivant de la série 9 lacunaire et contenant du cobalt. Dans le cas de $GeMo_9$, un mélange d'espèces molybdiques et de cristaux bruns du composé mixte est obtenu. La dissolution du 9-molybdophosphate d'ammonium décrit en c-1-c fournit une solution jaune qui réagit également sur le nitrate de cobalt pour donner l'ion mixte $(PMo_{11}O_{39}\ Co\text{-}OH)^{6-}$. Le comportement de ce composé est donc analogue à celui des espèces $GeMo_9$ et $SiMo_9$.

Tout ceci confirme l'instabilité des espèces molybdiques intermédiaires obtenues

- soit par dégradation des ions 12
- soit par synthèse à partir des constituants.

c-4-b : M = Cu^{II}

Une attention particulière doit être apportée à la réaction avec le cuivre (II).

Nous avons mentionné (30), lors de la préparation des composés mixtes, le comportement particulier de cet élément. Rappelons que si l'hétéroatome est le phosphore V, le composé undécamolybdate est obtenu exclusivement. Avec le germanium (IV), par contre, un composé mixte de rapports Cu/Mo/Ge = 1/8/1 est isolé seul. Le silicium est un cas intermédiaire puisque les deux ions mixtes $SiMo_{11}Cu$ et $SiMo_8Cu$ ont été préparés, en modifiant uniquement les conditions opératoires. La détermination de leur masse molaire par ultracentrifugation selon la méthode d'Archibald (48) a confirmé que les espèces étaient monomères.

L'analyse des conditions opératoires utilisées pour préparer l'ion $(SiMo_8O_{30}Cu)^{6-}$ indique qu'elles sont les mêmes que celles de préparation des ions 9 précédemment décrites ici (basse température, acidification préalable du molybdate par l'acide acétique et introduction rapide du silicate). Il est alors logique de supposer que cet ion mixte résulte de la réaction du cuivre sur l'ion 9

existant en solution. Ceci a été vérifié en faisant réagir, à basse température (0°C), les 9-hétéropolymolybdates sur des solutions de sulfate de cuivre par dissolution directe dans la solution cuivrique. Après cristallisation à 0°C, on sépare des cristaux verts analogues aux sels d'ammonium précédemment décrits.(30)

L'analyse indique alors un rapport Mo/X voisin de 9, contrairement à ce que nous avions indiqué lors de la première préparation de ces composés. Ceci était dû à une méthode de dosage incorrecte.

Une étude systématique sur de nombreux échantillons préparés, soit par synthèse directe (30), soit par réaction du cuivre sur les sels d'ammonium des ions 9 préalablement isolés, fournit des valeurs toujours voisines de 9 pour le rapport Mo/X et voisines de 1 pour le rapport Cu/X. Les courbes de titrage protométrique et de destruction par la soude restent également en accord avec un ion de la série 9, car le cuivre précipite sous forme de molybdate de cuivre lors de la destruction :

$$(XMo_9O_{34}H_2\text{-}CuOH_2)^{6-} + 10\ OH^- \longrightarrow XO_2 + Cu\ MoO_4 + 8\ MoO_4^{2-} + 7H_2O$$

Ainsi le silicium et le germanium conduisent aux ions $[(XMo_9O_{34}H_2Cu\ (OH_2)_n]^{6-}$ où X = Si ou Ge et n = 1 ou 3 selon la coordinence du cuivre qui n'est pas connue.

Le phosphore conduit également à une espèce analogue, instable en milieu aqueux, qui peut être séparée en milieu hydroorganique.

L'acidification donne, comme dans le cas des ions 9 lacunaires :

- X = Si :

$$(SiMo_9O_{34}H_2Cu\ OH_2)^{6-} + 5H_3O^+ \longrightarrow \frac{3}{4}(SiMo_{12}O_{40})^{4-} + Cu^{2+} + \frac{1}{4}SiO_2 + \frac{19}{2}H_2O$$

- X = Ge :

$$11(GeMo_9O_{34}H_2CuOH_2)^{6-} + 12H_3O^+ \longrightarrow \begin{cases} 9(GeMo_{11}O_{39}CuOH_2)^{6-} + 2GeO_2 \\ + 2CuO_2 + 31\ H_2O \end{cases}$$

$$9(GeMo_{11}O_{39}CuOH_2)^{6-} + 2CuO_2 + 43H_3O^+ \longrightarrow \begin{cases} \frac{33}{4}(GeMo_{12}O_{40})^{4-} + 11Cu^{2+} \\ + \frac{3}{4}\ GeO_2 + \frac{17}{2}\ H_2O \end{cases}$$

C-5 : Polarographie.

La transformation rapide de ces espèces en ions undécamolybdosilicates ou germanates, eux-mêmes instables aux faibles concentrations entraîne l'impossibilité de les caractériser par polarographie en solution aqueuse.

C-6 : Spectrophotométrie.

De même, leur évolution rapide en solution rend impossible l'enregistrement de leur spectre d'absorption.

I-D : PREPARATION D'UN AUTRE ION 9-MOLYBDOPHOSPHATE, MONOMERE DE L'ION 18-MOLYBDO-2-PHOSPHATE.

L'existence de nombreux ions condensés entre le phosphate et le molybdate fait que ce système fut particulièrement étudié ces dernières années. L'acide 12-molybdophosphorique, et certains de ses sels, était connu depuis 1887 (49). De même les sels d'ammonium de l'ion 5-molybdo-2-phosphate, le sel de baryum de l'ion 11-molybdophosphate, l'acide 18-molybdo-2-phosphorique furent signalés (45, 50, 51). Aucun des composés homologues siliciés ou germaniés n'étaient connus. Une étude très récente des relations entre ces ions en solution a été faite par Petterson (52). Quant à l'étude structurale des hétéropolyanions, elle n'a été guère approfondie depuis l'étude de l'acide $PW_{12}O_{40}H_3$, 5 H_2O par Keggin (5) et celle de l'acide $P_2W_{18}O_{62}H_6$ par Dawson (11).

La structure des ions 5-molybdo-2-phosphate a été élucidée très récemment (53, 54). Lors de cette étude, Strandberg signale par ailleurs l'obtention, lors de la cristallisation des sels de sodium des ions $(P_2Mo_5O_{23})^{6-}$, $(P_2Mo_5O_{23}H)^{5-}$, $(P_2Mo_5O_{23}H_2)^{4-}$, d'un nouveau composé jaunâtre $(PMo_9O_{34}H_6)\ Na_3$ dont la structure (12) est celle d'une moitié de l'ion 2/18 étudié par Dawson (11). Encore plus récemment, D'Amour et Allmann (55) arrivent aux mêmes conclusions quant à la structure d'un nouveau composé obtenu lors de la préparation d'un sel de sodium de l'acide 12-molybdo-phosphorique, composé qu'ils formulent $(PMo_9O_{31}(OH)_3Na_3H_3$.

Dans tous les cas, le sel est obtenu en très faible quantité et les conditions de préparation ne sont pas précisément indiquées.

Pour comparer ce nouveau composé avec les ions 9 que nous avons décrits précédemment, en particulier avec nos deux sels d'ammonium du 9-molybdophosphate, nous avons recherché une méthode de préparation précise de ce nouvel ion.

D-1 : Préparation du 9-molybdophosphate de sodium.

Des essais systématiques montrent que le nouveau composé conduit très rapidement en solution, à température ambiante, à l'ion $(P_2Mo_{18}O_{62})^{6-}$ facilement identifiable par polarographie. Pour ralentir la réaction de dimérisation, la préparation doit être réalisée à basse température.

Pour cela on dissout 18g de monohydrogénophosphate de sodium dans 73ml d'acide perchlorique concentré. On ajoute 20ml d'eau et on refroidit la solution à -10°C. On dissout, parallèlement, 108g de molybdate de sodium dans 200ml d'eau froide à 0°C que l'on verse lentement dans la solution phosphorique maintenue à -10°C ; l'acide molybdique blanc précipite localement et se redissout progressivement. La solution obtenue est jaune du fait de la formation de l'ion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$. Laissée à 0°C, la solution se décolore lentement à mesure que précipite le sel de sodium blanc de l'ion PMo_9. On recueille, après filtration, 62g de sel (Rdt = 50%).

Le sel, très soluble, ne doit pas être lavé. Sa recristallisation est impossible car il se dimérise rapidement en solution à température ordinaire et la solution laisse déposer de gros cristaux jaune-orangé de $P_2Mo_{18}O_{62}Na_6$. Sa dissolution dans un mélange hydroorganique (éthanol 50%) conduit à l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$.

D-2 : Analyse.

Phosphore et molybdène sont dosés comme précédemment. On analyse également le sel orangé obtenu par recristallisation. (échantillon 3).

essai	C	P x 10^2M	Mo x 10^2M	Mo/P
1	1g/50ml	1,65	14,6	8,97
2		1,14	10,6	9,20
3		1,18	10,6	8,99

L'échantillon 3 a bien même composition que les 2 autres.

La courbe de titrage permet de préciser la charge du sel. Aucune acidité titrable n'est mise en évidence. L'espèce se détruit directement en libérant les constituants à l'état d'ions non condensés. Deux points d'équivalence sont observés, car comme précédemment, l'ion dihydrogénophosphate est titré après la destruction (E_1 = 16 éq., E_1' = 17 éq.).

Ceci est en accord avec les réactions :

$$\begin{cases} (PMo_9O_{34}H_6)^{3-} + 16\ OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + 9\ MoO_4^{2-} \\ H_2PO_4^- + OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} \end{cases}$$

$$\begin{cases} (P_2Mo_{18}O_{62})^{6-} + 32\ OH^- \longrightarrow 2\ H_2PO_4^- + 18\ MoO_4^{2-} \\ 2\ H_2PO_4^- + 2\ OH^- \longrightarrow 2\ HPO_4^{2-} \end{cases}$$

Les deux sels ont donc même comportement, ce qui est en accord avec le fait que l'ion 9 est le monomère de l'ion 2/18. Aucune acidité n'étant titrée, les protons nécessairement introduits pour respecter la charge et la coordinence sont des constituants de l'anion.

La formule indiquée par Strandberg le considère comme un sel neutre trisodique et doit donc être préférée à celle de Allmann.

Signalons encore que ce nouvel ion, dont nous indiquons une méthode systématique de préparation, n'est pas si original que le croient Strandberg et Allmann, puisque Rosenheim le signale déjà (51). En effet le phospho-9 molybdate de sodium (reconnu depuis comme le dimère 2/18), hydraté à 31 H_2O, laissé dans son eau mère à 0°C subit une transformation réversible : les gros prismes jaune-orangé se délitent en aiguilles transparentes blanches d'un hydrate à 41 H_2O sans changement de composition. Rosenheim et Traube l'attribuent à une isomérie entre deux ions PMo_9 ; Souchay (2) suppose qu'il s'agit d'un équilibre entre deux hydrates de l'espèce P_2Mo_{18}. Nous pensons qu'il s'agit vraisemblablement de l'équilibre monomère - dimère. La différence de solubilité entre les deux espèces favorise la formation de PMo_9 à basse température : un déplacement d'équilibre inverse est observé à température ambiante.

Notre méthode de préparation est applicable au système As (V) - Mo (VI). Contant a pu ainsi préparer le sel Na_3 ($As\ Mo_9\ O_{34}\ H_6$) monomère de l'ion $(As_2\ Mo_{18}\ O_{62})^{6-}$ (56).

I - E : CONSIDERATIONS STRUCTURALES ET ISOMERIES. COMPARAISON AVEC LES DERIVES ANALOGUES DU TUNGSTENE.

Parallèlement à ce travail, des produits homologues des 9-molybdosilicates, germanates et phosphates ont été obtenus par Hervé, Tézé, Contant, Fruchart, au laboratoire (13). Nous avons déjà indiqué que la moindre réactivité des composés tungstiques rend leur étude plus commode et permet d'identifier des étapes intermédiaires difficilement décelables en série molybdique.

La comparaison de nos résultats, relatifs aux composés molybdiques, avec ceux obtenus par Hervé et Tézé, relatifs aux composés tungstiques, permet de proposer pour les dérivés molybdiques un schéma de leurs relations strueturales. L'étude des spectres infra-rouge et Raman de tous ces composés, réalisée par Mme Deltcheff et Thouvenot (57 à 59), est en accord avec le modèle proposé.

E-1 : Rappels succints sur les données récentes des hétéropolyanions tungstiques.

Si l'isomérie $\alpha \rightleftharpoons \beta$ était parfaitement établie dans le cas des 12-molybdohétéropolyanions (19,26, 29, 60) elle restait douteuse en série tungstique. En effet, l'existence de deux sels de potassium,isomères,du 12-tungstosilicate est signalée très anciennement (61); la nature de l'isomérie n'est pas précisée. Souchay mentionne que les deux sels ont même comportement en solution et ne peuvent être distingués (62). Récemment Hervé et Tézé ont pu préparer et caractériser (spectrophotométrie, polarographie, hydrolyse), les isomères α et β des 12-tungstosilicates et germanates (16). Ils ont également préparé 4 isomères 11-tungstosilicates (ou germanates) et 2 isomères dans le cas de la série XW_9 (13 et 16). Leur nature (α ou β) a pu être précisée et certaines structures proposées.

Ces résultats sont résumés sur la fig. I-19* qui montre les relations entre les différentes espèces.

---

* *avec la permission des auteurs.*

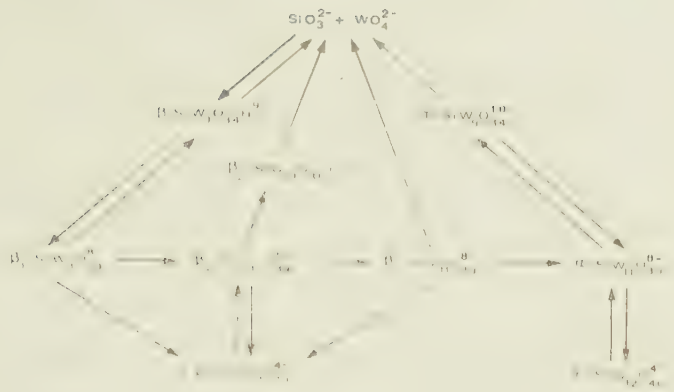


Fig. I-19 : Relations de filiation dans le système des tungstosilicates.

Ce schéma appelle un certain nombre de remarques :

- les composés α sont obtenus uniquement par isomérisation des ions β.
- les isomérisations sont lentes pour la série 12. (quasi inexistante pour Si, quelques jours pour Ge).
- l'isomérisation en série 9 n'a pas été observée.
- il existe un grand nombre d'isomères pour la série 11.

Comparé à la richesse des composés du tungstène, le nombre de dérivés obtenus dans ce travail paraît très faible ; un composé XMo_{11}, un composé XMo_9 au lieu de 4 et 2 respectivement pour W. Des considérations cinétiques permettent de tenter d'expliquer cette différence. Si l'on remarque que l'isomérisation $\beta \longrightarrow \alpha$ est rapide dans le cas des 12-molybdosilicates (10mn à 80°C) alors qu'elle est quasi inexistante pour le 12-tungstosilicate, elle doit être très rapide pour l'ion XMo_{11} puisque, dans le cas de SiW_{11}, la séquence $\beta \longrightarrow \alpha$ est décrite en moins d'une journée à pH 5. Le même raisonnement est valable pour Ge, puisque l'ion β-$(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$ n'est pas observé en solution aqueuse. La mise en évidence d'un seul composé 11-molybdosilicate (germanate ou phosphate) incite à lui attribuer, en vertu de ce qui précède, le caractère α ; nous verrons plus loin qu'il en est bien ainsi. De plus, pour le tungstène, les domaines d'existence des différentes séries sont beaucoup plus étendus que pour le molybdène ; ainsi l'ion SiW_{12} est stable jusqu'à pH 4, l'ion SiW_{11} jusqu'à pH 8 alors que les dégradations $SiMo_{12} \longrightarrow SiMo_{11} \longrightarrow SiMo_9 \longrightarrow$ silicate + molybdate se produisent entre pH 4,5 et 5,0.

L'ion XMo_9 α qui provient de la dégradation de l'ion 11 α doit donc être difficilement observé ; il est donc permis de supposer que les ions 9 que nous avons préparés et dont nous avons montré qu'ils se transformaient aisément en ions 11 sont des isomères β.

E-2 : Nature des isomères 11 et 9-molybdosilicates (germanates - phosphates).

2-a : Identification par formation des ions 12 correspondants.

Bien que l'isomérisation β ⟶ α soit rapide dans le cas des 12-molybdohétéropolyanions, les isomères β peuvent être caractérisés par polarographie dans un milieu hydro-organique de faible constante diélectrique (dioxanne 60% par exemple) où la vitesse d'isomérisation (12β ⟶ 12α) est considérablement ralentie. De ce fait si, par analogie avec les composés tungstiques, on postule que les espèces α ne se forment que par isomérisation, la nature de l'ion 12 observé après acidification en milieu eau-dioxanne 60% renseigne sur la nature de l'isomère de départ.

Traitons d'abord le cas de l'isomérie α.

2-a-1 : Identification des espèces 11.

Dans les conditions opératoires définies ci-dessus, (isomérisation bloquée), l'acidification des ions XMo_{11} conduit à l'espèce XMo_{12} exclusivement sous sa forme isomère α.
Les composés undécamolybdosilicates, germanates et phosphates préparés (cf. I-B) sont des isomères α(*).

Dans le cas des espèces XMo_9 (cf. 2-a-2) seul le 9-molybdophosphate d'ammonium, obtenu par cristallisation à température ambiante d'une solution renfermant $PMo_{11}\alpha$, conduit à un isomère α. Son acidification, en milieu eau-dioxanne 60%, (sel n° 1 du $\oint$ c-1-c) donne l'isomère PMo_{12} α. Donc, il s'agit de l'isomère PMo_9 α. Notons que l'existence de l'isomère $SiMo_9$ α a été pressentie, mais non établie. En effet, par dissolution de $SiMo_{11}Co$ dans un milieu tel que NH_4SCN qui complexe le cobalt, on obtient, après

(*) *L'acidification des ions mixtes correspondants, $XMo_{11}M^{II}$, fournit l'ion α XMo_{12} ce qui est une preuve supplémentaire.*

décomposition partielle de l'ion mixte, un solide blanc peu soluble de composition voisine de 9 ; son acidification donne $SiMo_{12}$ α.

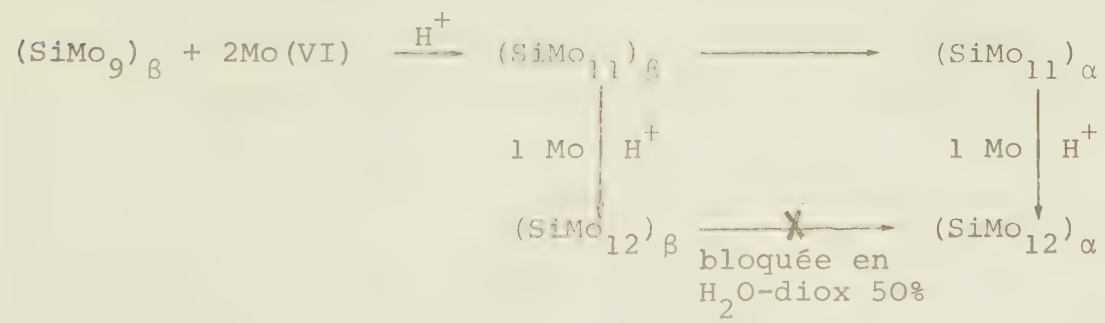
2-a-2 : Identification des espèces β.

L'acidification des 9-molybdosilicates et germanates fournit d'une façon générale l'isomère XMo_{12} β (*). *Les composés XMo_9, isolés dans ce travail, sont des espèces β.*

Le phosphore se distingue encore puisque l'acidification du 9-molybdophosphate d'ammonium préparé en milieu acétique (sel n° 2 du ϕ c-1-c) donne un mélange des 12-molybdophosphates α et β en proportions égales. Compte tenu de la rapidité de la transformation β PMo_{12} ⟶ α PMo_{12}, même en milieu hydroorganique, on peut supposer que le composé acidifié est une espèce β.

Bien que nous n'ayions pu les isoler, l'existence d'isomères XMo_{11} β est probable comme l'expérience suivante semble l'indiquer :

- 1,8g de $SiMo_9NH_4$ sont dissous dans 100ml d'une solution eau-dioxanne 60% contenant 2ml de molybdate de sodium molaire et 2ml d'acide chlorhydrique molaire, ce qui correspond au rapport $Mo/SiMo_9 = 2$. On verse alors 10ml de la solution dans 1ml de molybdate molaire (soit un rapport $Mo/SiMo_9 = 1$) et on ajuste à 100ml par un mélange d'acide chlorhydrique 0,5 M et de dioxanne à 60%. Le polarogramme de la solution indique un mélange de 53% de $SiMo_{12}$ β et de 47% de $SiMo_{12}$ α. Si l'on suppose (cf. fig. I-19) que les espèces α ne se forment que par isomérisation des espèces β l'expérience précédente peut se schématiser :



Rappelons que la transformation $(SiMo_{12})_\beta$ ⟶ $(SiMo_{12})_\alpha$ est bloquée en milieu hydroorganique (19). L'obtention de $(SiMo_{12})_\beta$ implique l'existence intermédiaire d'une espèce $(SiMo_{11})_\beta$. La

(*) *L'acidification de XMo_9Cu donne l'ion βXMo_{12} ce qui indique bien que ce mixte dérive de l'espèce XMo_9 (cf. C-4-b).*

formation de $(SiMo_{12})_\alpha$ indique la présence de $(SiMo_{11})_\alpha$ formé, d'après nos hypothèses, par isomérisation de $(SiMo_{11})_\beta$. Cette transformation est rapide puisque, même en milieu eau-dioxanne, la moitié de l'ion 11 β s'est isomérisée en 11 α dans le temps de la manipulation qui est de 2mn.

Ainsi les systèmes molybdiques (Mo(VI)-X-H_3O^+) et tungstique (W(VI)-X-H_3O^+), où X = P, Ge ou Si, sont analogues ; les différences observées entre eux sont dues à des facteurs cinétiques.

En résumé, lorsque X est le silicium ou le germanium, nous avons préparé les espèces $(XMo_{11})_\alpha$ et $(XMo_9)_\beta$. Dans le cas où X est le phosphore nous avons isolé $(PMo_{11})_\alpha$ et les deux espèces $(PMo_9)_\alpha$ et $(PMo_9)_\beta$ dont on ne peut affirmer avec certitude que les sels d'ammonium soient parfaitement purs.

Dans le cas de $(PMo_9)_\beta$, en particulier, la coexistence dans un domaine étroit de pH des ions $(P_2Mo_5O_{23}H)^{5-}$, $(PMo_{11}O_{39}H)^{6-}$, $(PMo_9O_{34}H_3)^{6-}$ et la rapidité des équilibres entre ces espèces rendent difficile la préparation de sels purs.

2-b : Examen des spectres I.R. et Raman.

L'examen des spectres des composés tungstiques, pour lesquels la filiation 9 ⟶ 11 ⟶ 12 et la nature des isomères sont établies avec sureté, permet d'établir certains critères d'identification des ions 11 et 9 si l'on connait le spectre de l'ion 12 (57 à 59). En série molybdique, les spectres des ions 12 α étant connus de même que ceux des ions mixtes $SiMo_{11}M^{II}$ et $PMo_{11}M^{II}$, l'utilisation de ces critères confirme que les composés isolés ont un comportement spectroscopique de 11 α et de 9 β respectivement. Nous ne discuterons pas ces études qui sont réalisées, dans notre laboratoire, par Mme Deltcheff et M. Thouvenot.

E-3 : Relations structurales entre les séries 9, 11 et 12.

Nous avons déjà dit que l'arrangement de quatre groupements d'octaèdres M_3O_{13} peut se faire de 5 manières différentes pour former un ion $(XM_{12}O_{40})$. Si les groupements sont liés entre eux par deux sommets appartenant à des octaèdres différents, le modèle obtenu correspond à la structure établie par Keggin ; il est identifié avec l'isomère α (fig. I-20-a). Si les groupements sont liés entre eux par deux sommets appartenant au même octaèdre (arête commune), ce qui correspond à la rotation des groupements

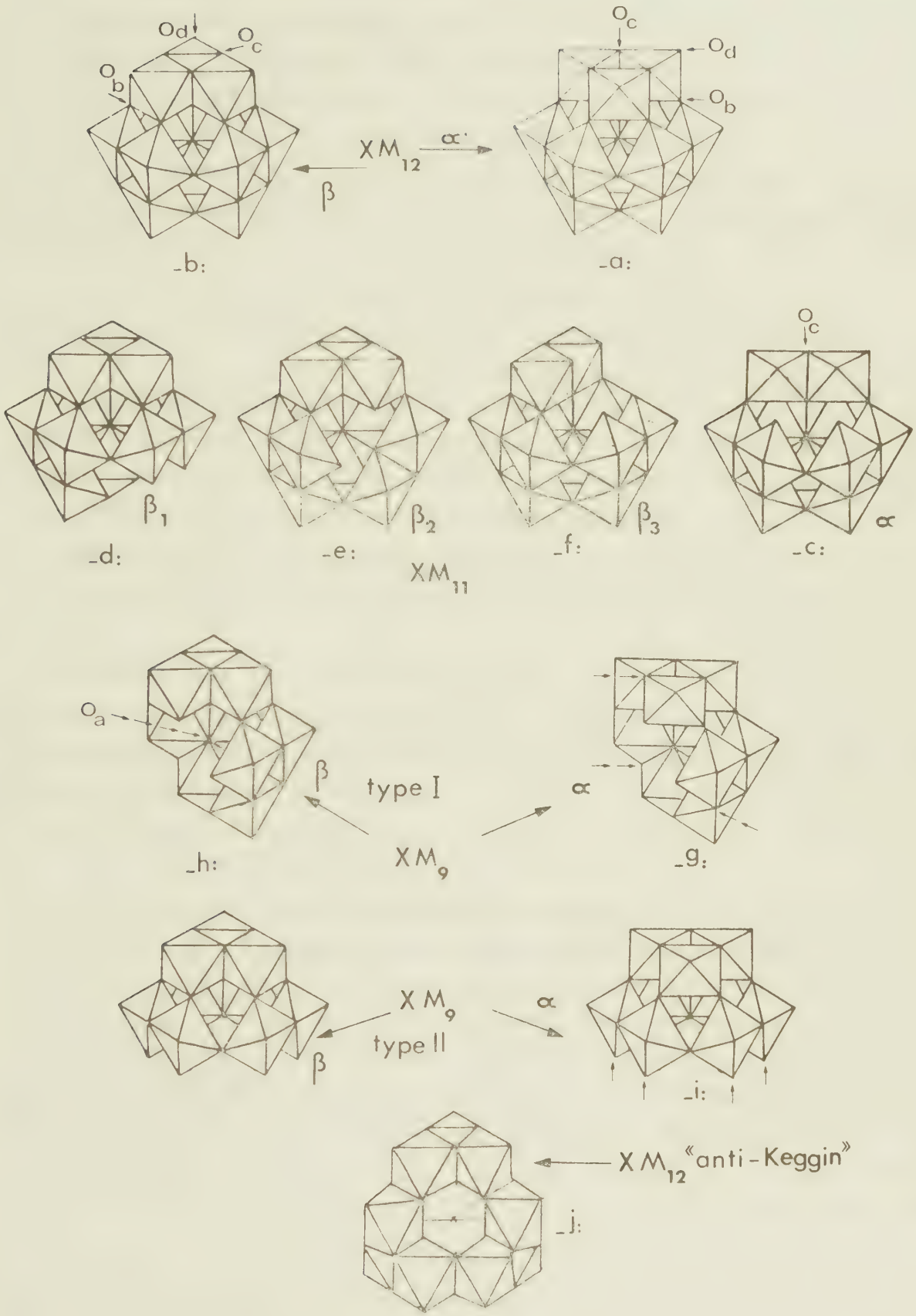


Fig I-20 : divers arrangements d'octaèdres M_3O_{13} dérivés de la stucture 12 de type Keggin .

de $\frac{\pi}{3}$ autour des 4 axes ternaires de la structure Keggin, le modèle obtenu, qu'on peut dénommer anti-Keggin, correspond à la structure de l'ion $[Al(III)O_4\ Al_{12}(III)\ (OH)_{24}]^{7+}$ (9) (fig. I-20j) Entre ces deux structures extrêmes, 3 modèles issus de la rotation d'un, deux ou trois groupements sont prévisibles. Un seul correspond à une structure connue : c'est l'isomérie β dont la structure a été déterminée par Sasaki sur le 12-tungstosilicate de potassium β (8) ; un seul groupement M_3O_{13} est tourné de $\frac{\pi}{3}$ (fig. I-20b).

A partir d'un arrangement 12, l'enlèvement d'un octaèdre dans un groupement fournit un arrangement 11. Si le motif de départ est l'isomère α, tous les groupements sont équivalents et un seul ion 11 est attendu (fig. I-20c) ; c'est ce qui est observé. Par contre, dans le cas de l'isomère 12 β, la disparition d'un octaèdre (lacune métallique) peut se faire de trois façons différentes. (fig. I-20d, e,f) : trois isomères 11 sont prévisibles. C'est ce qui est observé en série tungstique (13) ; ils sont notés β_1, β_2, β_3 pour indiquer qu'ils conduisent au 12_β par acidification (fig. I-19).

A partir des ions 12, l'enlèvement de trois octaèdres peut se faire de multiples façons. Nous retiendrons les 2 plus simples qui conduisent le plus vraisemblablement aux dérivés 9 préparés.

(type I)
- les trois octaèdres appartiennent au même groupement
- les trois octaèdres appartiennent à trois groupements différents (type II).

Chaque processus permet de prévoir 2 isomères XMo_9 α et β (fig. I-20 g,h). La première hypothèse correspond, sans doute, à la structure des ions 9 préparés par Hervé et aux composés XMo_9 décrits dans ce travail. En effet l'action de vanadium (V) ou de molybdène (VI) sur les 9-tungstosilicates permet de préparer les composés du type $SiW_9V_3^V$ où les trois vanadium appartiennent au même groupement, comme le confirme l'étude des spectres électroniques des dérivés réduits (32). La seconde correspond avec certitude, à la structure de l'ion $(PMo_9O_{34}H_6)^{3-}$ étudiée par Strandberg (fig. I-20i).

Notons que si le type I existe en série tungstique et molybdique le type II n'a été mis en évidence qu'avec Mo pour X = P(V) et As(V), bien que les ions P_2W_{18} et As_2W_{18} existent également.

L'intérêt structural des composés $PMo_9O_{34}H_6Na_3$, $(PMo_9O_{34}H_3)^{6-}$ préparés ici est évident puisqu'ils représentent les deux types extrêmes des structures 9 envisageables, en excluant l'enlèvement d'octaèdres non adjacents. L'examen (*) comparatif de leurs spectres I.R. et Raman, bien que d'enregistrement difficile en raison de l'instabilité de ces ions, doit permettre d'obtenir des renseignements sur les types de jonctions par pont oxygène entre groupements (63).

E-4 : Nature structurale des protons constitutifs des ions.

L'écriture formelle de la formule des ions XMo_{11} et XMo_9 préparés dans ce travail, nécessite, pour respecter l'hexacoordinence du molybdène et la charge, l'introduction de protons dont nous avons montré qu'ils ne sont pas titrables :

$(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ $(GeMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ $(PMo_{11}O_{39}H)^{6-}$

$(SiMo_9O_{34}H_4)^{6-}$ $(GeMo_9O_{34}H_4)^{6-}$ $\Longleftrightarrow$ (type I)

$(PMo_9O_{34}H_6)^{3-}$ $\Longleftrightarrow$ type II

Il est logique de supposer que ces protons sont liés fortement aux oxygènes de l'anion et rendent partiellement compte de la stabilité.

4-a : Ions XMo_9 type II.

L'interprétation la plus simple est celle de la série 9 type II. La rapidité de la réaction de dimérisation en ion P_2Mo_{18} permet de penser qu'il s'agit d'une simple réaction d'élimination d'eau entre 2 anions ; cette élimination est grandement facilitée si les oxygènes de la couronne, anciennement mis en commun entre octaèdres d'un même groupement de la structure 12, (oxygènes O_c) sont protonés.

(*) *Notons que cet examen permet d'affirmer, sans ambiguité, la non identité des deux dérivés 9 préparés dans le cas du phosphore (V). Comme ces spectres sont différents de ceux des 5-molybdo-2 phosphate d'ammonium, ils constituent un indice supplémentaire de l'existence du composé PMo_9 de type I.*

4-b : Cas des ions 11.

Les dérivés 11 isolés sont tous des anions monoprotonés, et le proton n'est pas titrable.

Si l'on considère que le départ d'un molybdène se fait par rupture de quatre ponts oxo, 4 atomes d'oxygène (2 O_c et 2 O_b) auxquels il était lié, conservent un résidu de charge négative (fig. I-20c). Il s'en suit une répulsion électrostatique qui tend à déformer la structure (en particulier l'angle $\widehat{MO_cM}$ du groupe lacunaire doit se fermer) : si les liaisons MOM sont suffisamment fortes la structure résiste à la déformation et l'ion est stable ce qui est le cas de $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$; si non, le départ des deux octaèdres du groupement suit le départ du premier molybdène et l'édifice se détruit (cas de $SiMo_{11}$). On vérifie par spectroscopie infra-rouge que les liaisons Mo - O - Mo sont moins fortes que les liaisons W - O - W.

Une conséquence de cette déformation (fermeture de l'angle $\widehat{MO_cM}$ et aggrandissement des angles $\widehat{MO_bM}$) est la diminution du recouvrement des orbitales p de l'oxygène O_c et des orbitales d du molybdène ; l'oxygène O_c peut se protoner. La protonation est d'autant plus facile que la déformation est importante ($SiMo_{11}$). Ainsi lorsque le molybdène absent est remplacé par un élément M (M = Co(II), Zn(II), Ni(II) pour former l'ion mixte $(SiMo_{11}O_{39}\ M - OH_2)^{6-}$, ce dernier existe également sous forme protonée $(SiMo_{11}O_{39}\ H\ M - OH_2)^{5-}$; dans ce cas la liaison O_c - H est plus faible que dans l'ion 11 puisque le proton est titrable (pK ≃ 4,5).

Ces effets sont faibles et leur influence sur la stabilité difficile à déterminer.

4-c : Cas des séries 9 de type I.

Dans ce cas, un groupement Mo_3O_{13} a disparu, et 6 oxygènes O_b, engagés précédemment dans des ponts oxo, ne sont plus mis en commun. Ils délimitent un hexagone, dont le centre est occupé par le 4e oxygène du tétraèdre (Oxygène O_a). L'effet répulsif doit être grand ; l'ouverture de la "couronne" se traduit par la diminution des angles $\widehat{M - O_c - M}$ entrainant la protonation des 3 oxygènes O_c et de l'oxygène O_a du tétraèdre.

Les composés XMo_9 isolés sont effectivement quatre fois protonés et instables en solution.

Insistons encore, sur le fait qu'il s'agit ici de simples hypothèses tendant à rendre compte, structuralement, de formules déduite de l'analyse chimique.

I-F : CONCLUSION.

Nous avons pu préciser les conditions d'obtention des ions XMo_{11} et préparer de nouvelles séries XMo_9.

Bien que la faible stabilité de ces composés rende leur étude moins aisée que dans le cas du tungstène, la généralisation de l'isomérie (α, β) ainsi que l'existence de séries à structure "ouverte" est clairement établie.

Ces ions constituent des ligands polycoordinateurs particulièrement intéressants ; en particulier l'existence de composés mixtes renfermant plusieurs atomes étrangers permet de tenter l'interprétation des spectres électroniques des ions réduits en terme de transfert d'intervalence.

Chapitre 2: Etude de nouveaux composés mixtes métallo(III) ou (IV)-molybdo-silicates (ou phosphates)

La mise en évidence de structures ouvertes dérivant du type Keggin par enlèvement d'un ou plusieurs atomes métalliques rend compte de l'existence d'hétéropolyanions des séries 12 renfermant un ou plusieurs atomes étrangers. De nombreux travaux ont mis en évidence la possibilité de remplacer le molybdène (VI) ou le tungstène (VI) par un élément voisin, comme le vanadium (V) ou même des éléments à caractère plus métallique (14, 30, 33 à 43, 37, 87, 95). Une revue générale a été faite par Souchay (2) et très récemment par Weakley (3). Les composés du tungstène ont été le plus étudiés depuis la mise en évidence du premier ion mixte par Simmons en 1963 (36). Très peu d'espèces étaient signalées lorsque nous avons commencé ce travail. Depuis, l'existence d'ions mixtes $(X^{m+}Mo_{11}M^{n+}O_{40}H_{8-m-n})^{6-}$ est bien établie ; en particulier nous avons pu préparer les 1-métallo (II)-11-molybdo-1-silicate (phosphate) avec M = Co, Mn, Ni, Cu, Zn (30) que nous ne décrirons pas ici. Les composés du fer (III) ont été décrits par Massart puis par Lamache et Petit (35)(96). Nous décrivons ici les dérivés du chrome (III), de l'étain (IV), du bismuth (III), du cérium (III) et (IV).

II-A : 1-CHROMO (III)-11-MOLYBDO-1-SILICATE (PHOSPHATE).

A-I : Mise en évidence.

A-1-a : 1-chromo(III)-11-molybdosilicate.

La méthode la plus simple eut été l'action d'un composé de chrome (III) sur l'ion 11-molybdosilicate ; mais le chrome est peu labile et l'ion 11 se dégrade avant de réagir. Pour cette raison, la réaction doit être étudiée dans une autre zone de pH. Une étude préliminaire montre que, par chauffage prolongé, le chrome réagit sur l'ion 12 vers pH 3 pour former un ion mixte fortement coloré en brun. Les courbes absorptiométriques, établies en ajoutant des quantités croissantes de nitrate chromique à une solution d'acide α-12-molybdosilicique en tampon monochloracétique, présentent une cassure pour le rapport $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ / Cr(III) = 1 fig. (II-1-a). Au delà, la variation d'absorbance est due au complexe monochloracétique qui se forme avec le chrome en excès. La forme des courbes indique que le complexe est stable.

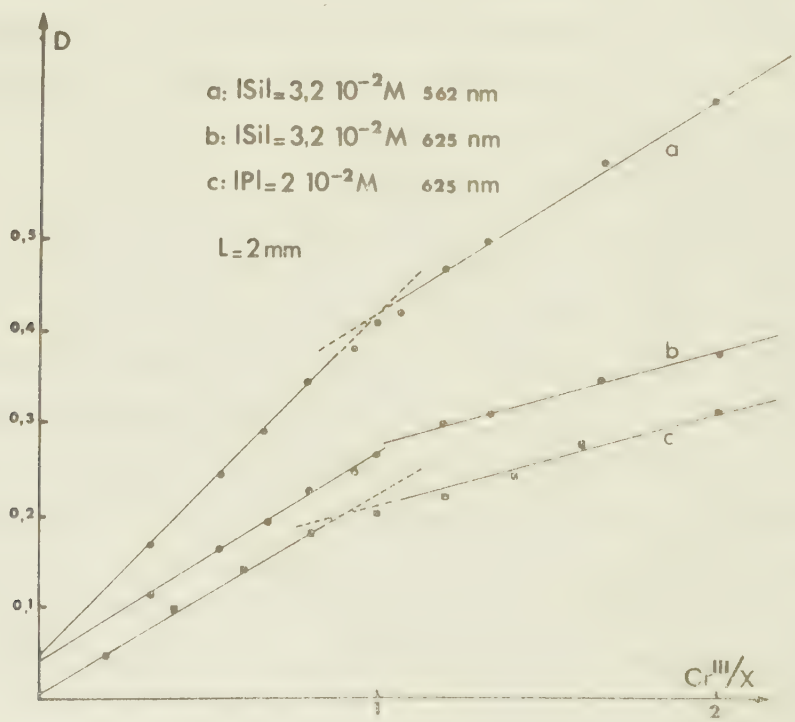


Fig II-1 : Titrage de $SiMo_{12}$ et PMo_{12} par Cr(III)

Pour mettre cela en évidence : des volumes croissants d'une solution de nitrate chromique 1M sont ajoutés à des fractions de 10ml d'acide α-$SiMo_{12}O_{40}H_4$ 0,16 M. Les solutions obtenues sont ajustées à 50ml par un tampon monochloracétique 0,5 M de pH 2,65. Le système, placé à 80°C, évolue lentement. L'absorbance est mesurée à 562 et 625 nm et des valeurs stables sont obtenues au bout de 5 jours.

Une remarque peut être faite : l'ion 12 est stable jusqu'à pH 4 alors que l'ion mixte se forme dès pH 2,8. Ceci semble exclure une réaction à partir de l'ion 11 et permet de supposer que la formation résulte d'une réaction de substitution dans la structure 12. C'est, à notre connaissance, le premier exemple où la substitution se manifeste nettement.

A-1-b : 1-chromo(III)-11-molybdo phosphate

La même étude peut être faite à partir d'acide α-12-molybdophosphorique ; dans ce cas, l'ion 12 est partiellement en équilibre avec l'ion 11 et avec les constituants. La courbe absorptiométrique en tampon monochloracétique présente une rupture de pente pour un rapport PMo_{12}/Cr(III) = 1 Fig. (II-1-b).

A-2 : Préparations.

A-2-a : Solution de synthèse

Deux voies peuvent être utilisées :

1°) 100g d'acide α-12-molybdosilicique $SiMo_{12}O_{40}H_4$, 30 H_2O sont dissous dans 400ml d'eau. Après addition de 20ml d'ammoniaque RP, le pH est voisin de 3, on introduit 50ml d'une solution de nitrate chromique molaire.

2°) On peut aussi acidifier 330ml d'une solution de molybdate de sodium 2M par 84ml d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute alors 300ml de métasilicate de sodium 0,2M (ou 60ml d'acide orthophosphorique molaire) puis 60ml de nitrate chromique molaire.

Dans les deux cas le pH final est voisin de 3 et la solution est verte. On maintient 3 jours au reflux en ramenant le pH à 3 s'il y a lieu. Un contrôle polarographique montre que la réaction est quantitative (moins de 5% de $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ restant). La solution mère ainsi obtenue est fortement colorée en brun.

A partir de la solution mère, la précipitation d'un sel d'ammonium (ou de potassium) par adjonction de nitrate d'ammonium (potassium) conduit aux sels correspondants souillés, dans le cas de Si, de 6-molybdochromate d'ammonium et de 12-molybdosilicate d'ammonium de solubilités voisines. Les recristallisations ultérieures sont peu efficaces. Dans le cas du phosphore, l'insolubilité bien connue des sels d'ammonium et de potassium de l'ion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ jointe à la faible stabilité du composé mixte entraine la destruction de ce dernier par déplacement d'équilibre ; aucun sel cristallisé n'a pu être isolé pour le moment.

A-2-b : Séparation sous forme acide

L'extraction d'une phase éthérée, comme pour les 12-molybdo hétéropolyacides, est possible ; elle s'accompagne toutefois d'une destruction partielle en raison de la forte acidité nécessaire (3M en HCl). Une extraction par l'alcool isoamylique en milieu moins acide (HCl 1,5 M) est préférable. (Un volume égal d'alcool isoamylique est ajouté à la solution mère préalablement acidifiée).

A-2-c : Préparation de sels d'ammonium et de potassium

140ml de la phase alcoolique sont agités en présence de 50ml d'une solution d'acétate d'ammonium (ou de potassium) 1M. Le composé repasse en solution aqueuse. Les traces d'alcool isoamylique sont éliminées par agitation de la solution aqueuse avec de l'éther de pétrole. Le sel d'ammonium ou de potassium précipite par addition de carbonate d'ammonium (ou de bicarbonate de potassium) à la phase aqueuse pour neutraliser l'excès d'acidité. Les sels précipitent dès pH 5. Laisser quelques heures à 0°C - filtrer (Rd^t 70%). Après recristallisation on obtient de beaux octaèdres brun-noir.

A-2-d : Sel de tétraméthylammonium

Ce sel, peu soluble, est obtenu en ajoutant à la phase aqueuse, du chlorure de tétraméthylammonium.

A-2-e : Préparation de l'acide

L'obtention de cristaux de l'acide est difficile. On concentre la solution aqueuse par évaporation sous vide et on acidifie par l'acide perchlorique RP. La solution, laissée à 0°C après élimination du perchlorate de potassium, dépose quelques cristaux

noirs de l'acide 1-chromo(III)-11-molybdosilicique. Le rendement est faible (3 à 5%) car, à cette acidité ($HClO_4$ 5M), l'acide commence à se décomposer. Une solution aqueuse de l'acide peut, par contre, être obtenue par échange d'un sel sur résine sous forme acide. Il suffit de dissoudre 1g de sel de potassium dans 50ml d'eau et d'agiter 2h avec un excès de résine Dowex 50X8 sous forme H^+.

A-3 : Analyses.

Les échantillons sont préalablement détruits par la soude. Le molybdène est dosé par polarographie en milieu chlorhydrique 5M, le chrome sous forme de chromate après oxydation en milieu alcalin, et le silicium à l'état d'acide α-12-molybdosilicique par polarographie. Ce dosage du molybdène a été adopté car le chrome est difficile à séparer et son spectre interfére avec celui de $SiMo_{12}$; par contre il n'est pas réductible sur électrode de platine. Le potassium est dosé par absorption atomique, l'ammonium par titrage protométrique et le tétraméthylammonium par analyse du carbone et de l'azote.

On dissout d'abord 5g du sel de potassium dans 200ml d'eau, ce qui constitue la solution initiale.

- molybdène : 1ml de cette solution sont détruits par 1ml de soude molaire à 50°C. On complète à 100ml par de l'acide chlorhydrique 5M après refroidissement. Un étalon (1ml de molybdate 0,1M) est traité de la même façon.

- chrome : 25ml de la solution initiale sont détruits par 5ml de soude 10M à 50°C. Le chrome est oxydé par 5ml de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes. On chauffe à 80°C pour décomposer l'eau oxygénée en excès, et on ajuste à 250ml avec de la soude molaire. Un étalon constitué de 1ml de bichromate de potassium 0,5 M est traité de la même façon simultanément. L'absorbance des solutions est mesurée entre 410 et 450 nm.

- silicium : Après avoir détruit 25ml de la solution initiale par 5ml de soude 5M, on y ajoute 3ml de molybdate de sodium molaire, 5ml d'acide chlorhydrique 5M et 100ml du tampon monochloracétique molaire. Après avoir chauffé 10 mn au bain-marie à 80°C, on ajuste à 250ml avec le tampon monochloracétique. L'étalon, traité simultanément, est constitué comme suit : 2,8 ml de molybdate

molaire - 1,5ml de silicate 0,2M - 0,3ml de nitrate de chrome molaire. Le dosage est réalisé par polarographie sur électrode de platine tournante. L'état de surface de l'électrode pouvant se modifier d'une expérience à la suivante, ce qui rend la reproductibilité aléatoire, un étalon interne a été utilisé. Il s'agit de l'acide β-12-molybdophosphorique réduit à 4 électrons (βPMo_{12}-IV) qui possède trois vagues polarographiques de 2 électrons, dont les potentiels diffèrent notablement de celles de l'acide α-$SiMo_{12}$ en ce qui concerne la 1ère et la 3ème vague (fig. II-2-a). Cet étalon est constitué de 2ml d'une solution de 200mg d'acide (β-PMo_{12}-IV) dans 200ml d'eau ajoutés à 2ml des solutions à doser. Le tout est ajustéà 50ml. Les polarogrammes présentent alors trois vagues bien définies (fig. II-2-c) :

- *une vague correspondant à l'oxydation de β-PMo_{12} réduit à 2 électrons en β-PMo_{12} non réduit.*
- *une vague résultant de l'oxydation β-PMo_{12}-(IV) ⟶ β-PMo_{12}-(II) et de la réduction α-$SiMo_{12}$ ⟶ α-$SiMo_{12}$-II*
- *la troisième étant la réduction α-$SiMo_{12}$-II ⟶ α-$SiMo_{12}$-IV.*

Les autres vagues sont dues aux interférences partielles des réductions β-PMo_{12}-IV ⟶ β-PMo_{12}-VI et α-$SiMo_{12}$-IV ⟶ α-$SiMo_{12}$-VI.

Soient $h_1(E)$, $h_2(E)$, $h_3(E)$, les hauteurs des vagues correspondantes pour la solution étalon, $h_1(X)$, $h_2(X)$, $h_3(X)$ pour la solution de titre inconnue. La concentration d'acide β-PMo_{12}-IV étant la même dans ces deux solutions, le rapport $\alpha = h_1(E) / h_1(X)$ permet de vérifier la reproductibilité de l'électrode d'un essai au suivant. Le rapport $h_3(E) / h_3(X)$ mesure les rapports des concentrations en silicium des deux solutions si l'électrode est reproductible. D'où le titre en silice : $Si(X) = Si(E).h_3(E)/h_3(X).\alpha$.

Les résultats rapportés à 1g de sel sont les suivants :

échantillon	Mo.10^4M	Cr.10^4M	Si.10^4M	cation.10^4M
sel de potassium	53	4,80	4,74	26,5
sel d'ammonium	53	4,80	-	24,1
sel de tétraméthyl ammonium	44,4	3,94	-	c = 85,5 N = 22,4

Ces résultats sont en accord avec la formule $(SiMo_{11}O_{39}CrOH_2)^{5-}$ qui respecte l'hexacoordinence du chrome.

A-4 : Titrages protométriques.

A-4-a : courbe de titrage par une base forte

a-1 : Titrage du sel d'ammonium, courbe à l'équilibre

C'est la courbe normale de destruction. Le titrage est réalisé par flacon car l'équilibre est long à s'établir (1 mois à 20°C) ; la courbe de titrage (fig. II.3) présente un point d'équivalence (pH = 7,5), pour 17 OH^-/Si, dû à la destruction de l'anion :

$$pH < 8 \quad (SiMo_{11}O_{39}CrOH_2)^{5-} + 17OH^- \longrightarrow SiO_2^{\sim} + 11MoO_4^{2-} + Cr(OH)_3 + 8H_2O$$

Il est suivi d'un autre saut pour 6 OH^-/Si (pH ≃ 10,5) qui représente la neutralisation des 5 cations ammonium et la formation de $HSiO_3^-$:

$$pH > 10 \quad (SiMo_{11}O_{39}CrOH_2)(NH_4)_5 + 23OH^- \longrightarrow \begin{cases} HSiO_3^- + 11MoO_4^{2-} \\ + Cr(OH)_3 + 5NH_3 + 13\ H_2O \end{cases}$$

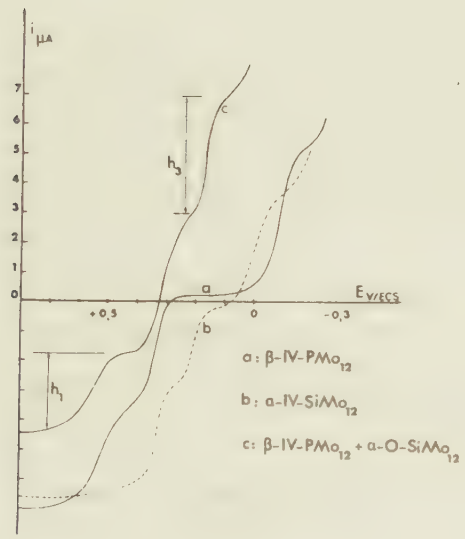


Fig. II-2 : Dosage polarographique de la silice

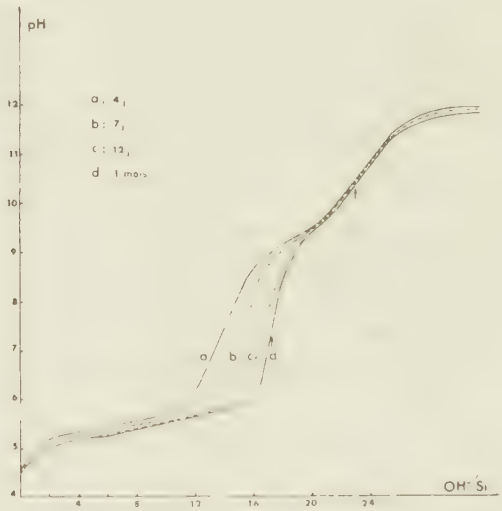


Fig. II-3 : Destruction de $SiMo_{11}Cr$ par OH^-

a-2 : Courbe instantanée de l'acide

La réaction de destruction étant lente le titrage instantané peut être effectué. La courbe de titrage d'une solution aqueuse de l'acide présente un premier point d'équivalence (pH=6) correspondant

à la neutralisation de cinq acidités fortes. Une sixième acidité très faible (pK≃9), est ensuite titrée réversiblement (fig. II-4a). Une observation similaire peut être faite lors du titrage du sel de potassium.

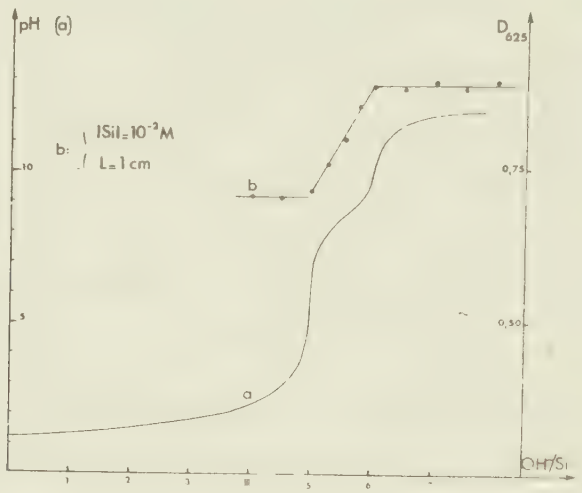


Fig. II-4 : Titrage de $H_5SiMo_{11}Cr$ par OH^-

Il faut ajouter que les solutions de pH supérieur à 6 évoluent lentement et l'ion mixte se détruit.

L'étude spectrophotométrique effectuée au cours du titrage (λ=625nm) indique que la variation d'absorbance présente une rupture au voisinage de 1 éq. OH^-/Si (fig. II-4-b).

Ces observations sont à rapprocher des propriétés acido-basiques des chromo (III) (alumino III, ferro III)-11-tungstosilicates où une telle acidité est mise en évidence (94)(97). Cette dernière peut être interprétée comme le remplacement d'un ligand H_2O par un ligand OH sur le métal (ici le chrome) en accord avec les prévisions de Baker et Figgis (98).

$$(SiMo_{11}O_{39}Cr\text{-}OH_2)^{5-} + OH^- \rightleftharpoons (SiMo_{11}O_{39}Cr - OH)^{6-} + H_2O$$

Le composé hydroxo n'est pas stable et se décompose lentement. Par contre, dans le cas de Fe (III) les composés $(SiMo_{11}O_{39}FeOH)^{6-}$, $(SiW_{11}O_{39}Fe - OH)^{6-}$ sont stables et Tézé a pu mettre en évidence une condensation du 1-ferro(III)-11-tungstosilicate pour lequel on admet actuellement un enchaînement par pont oxo $(SiW_{11}O_{39}Fe - O - Fe - O_{39}W_{11}Si)^{12-}$ (35)(97). L'existence d'une molécule d'eau liée au métal pour assurer l'hexacoordinence, longtemps négligée, est clairement mise en évidence par les travaux de Tézé, Massart et Weakley puisque son remplacement par d'autres

coordinats comme le sulfocyanure est possible (97)(99).

Le phénomène est général mais le titrage de la molécule d'eau n'est possible que si le dérivé hydroxo correspondant est stable suffisamment longtemps, ce qui n'est pas le cas des métallo (II) 11-molybdosilicates, à l'exception du dérivé nickelo . Son titrage rapide, à basse température (2°C), montre un point d'équivalence pour 7 OH^-/si qui peut être interprété comme le titrage des 6 NH_4^+ et de la molécule d'eau en admettant que le pK de cette acidité faible reste voisin de celui de l'ammonium. Ceci explique que ce composé soit polarographiable à pH 9,4, sa décomposition restant lente à ce pH (91).

A-4-b : Titrage par H_3O^+

Contrairement aux 1 métallo (II)-11-molybdosilicates, le titrage par H_3O^+ du sel de potassium du 1-chromo(III)-11-molybdosilicate ne met pas en évidence d'acidité faible, confirmant les titrages précédents.

A-5 : Comportement polarographique et spectrophotométrique.

Le spectre d'absorption du 1 chromo(III)-11-molybdosilicate est caractéristique bien que les bandes d'absorption ne soient pas bien résolues. Il comporte 2 épaulements à 490nm (ε = 290) et 640nm (ε = 60) (fig. II-5a) sur la bande de transfert de charge très intense.

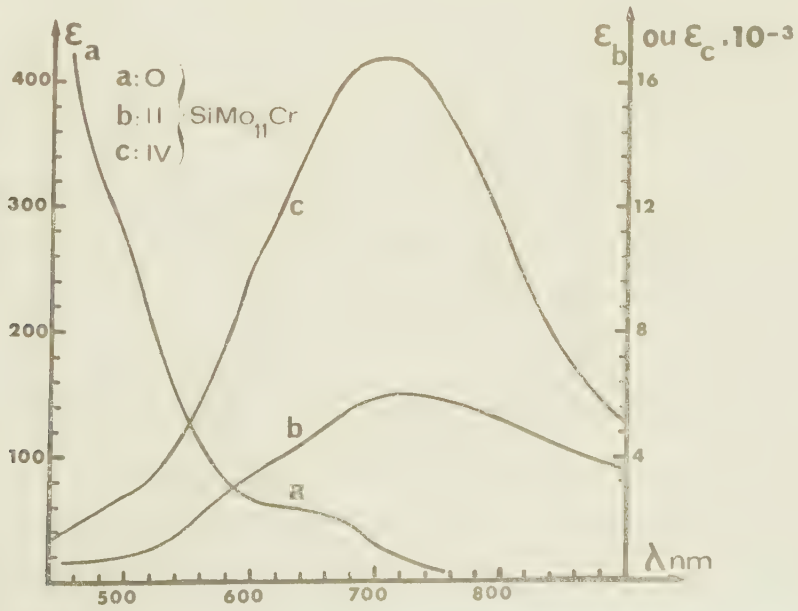


Fig. II-5 : Spectres de $SiMo_{11}Cr$ et des dérivés réduits correspondants.

Le polarogramme est analogue à ceux des métallo (II)-11-molybdosilicate : trois vagues catodiques de 2 faradays chacunes sont observées sur électrode de platine tournante, la première se dédoublant au dessus de pH 7. Ainsi à pH 6,2 les potentiels de demi-vague par rapport à l'électrode au calomel saturé sont : (chap. I-B-5).*

- vague O $\rightleftharpoons$ II : - 0,250 V
- vague II $\rightleftharpoons$ IV : - 0,320 V
- vague IV $\rightleftharpoons$ VI : - 0,420 V

La figure (II-6 a et c) montre la concordance des polarogrammes sur électrode de platine et électrode de mercure.

Si le pH est supérieur à 9 on observe après l'étape à 6 faradays une étape à 16 F suivie d'une grande vague correspondant à la réduction du molybdène à l'état trivalent (33 F). (Fig. II-6)

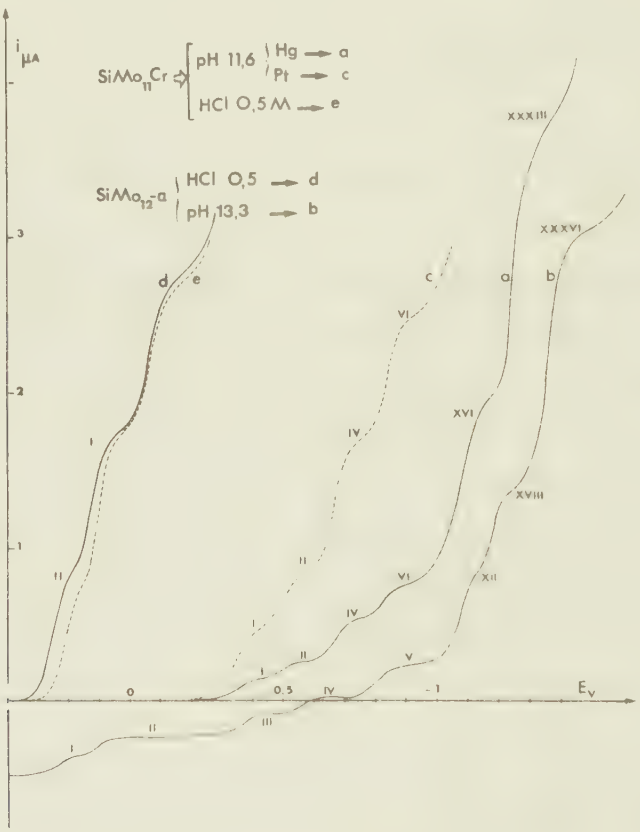


Fig. II-6 : Polarogrammes comparés sur Pt et Hg de $SiMo_{11}Cr$ et $SiMo_{12}$ pour différents pH.

(*) *Le chiffre romain indique le nombre d'électrons introduits dans la structure ex : O est le dérivé non réduit, II l'espèce réduite par 2 électrons etc...*

Au dessous de pH 9 l'étape à 16 F peut se décomposer plus ou moins nettement selon la nature du sel de fond (ou du tampon) en deux étapes à 10 F et 16 F. La variation des $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction du pH, pour les trois premières vagues est représentée fig. (II-7).

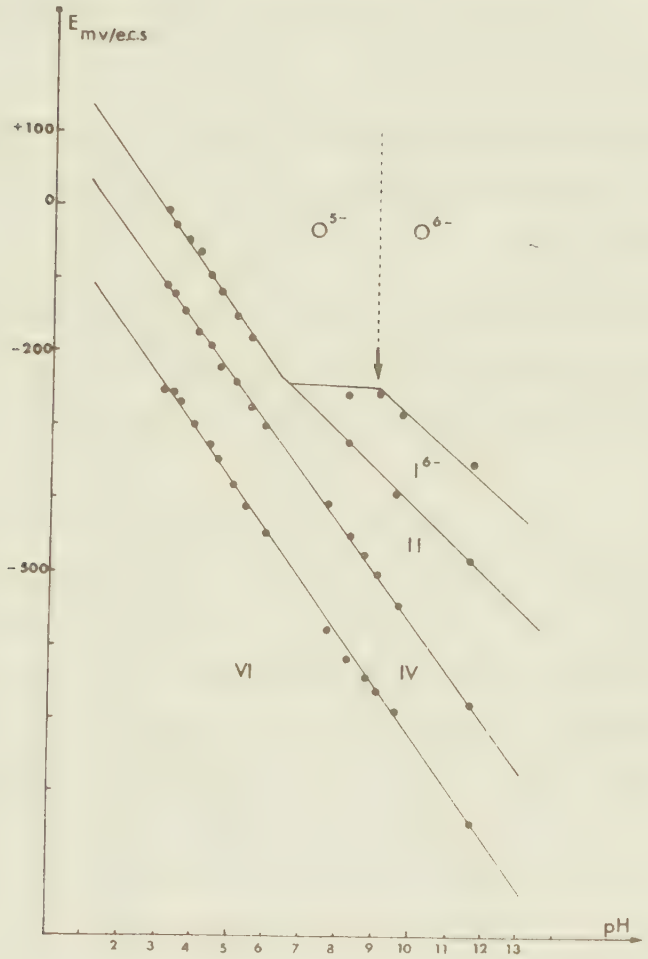


Fig. II-7 : Diagramme potentiel-pH pour $SiMo_{11}Cr$

Les propriétés acido-basiques de $SiMo_{11}Cr$ à l'état non réduit, que l'on notera $SiMo_{11}Cr(O)$, expliquent la variation, à priori curieuse, du potentiel de demi-vague de la réduction $O \rightleftharpoons I$:

- pH < 6,5 l'ion qui se réduit est le composé aquo ;

$$(SiMo_{11}O_{39}CrOH_2)^{5-} + e^- + H^+ \rightleftharpoons (HSiMo_{11}O_{39}CrOH_2)^{5-}$$

(en ne tenant pas compte de la dismutation de I en II et O).

- 6,5 < pH < 9 $(SiMo_{11}O_{39}Cr\ OH_2)^{5-} + e^- \rightleftharpoons (SiMo_{11}O_{39}CrOH_2)^{6-}$

la 6e acidité de $SiMo_{11}Cr(I)$, de pK = 6,5, est neutralisée et le potentiel redox reste constant, aucun proton ne participant à la réduction.

- pH > 9 la molécule d'eau liée au chrome est neutralisée et $SiMo_{11}Cr$ est sous forme d'ion hydroxo $(SiMo_{11}O_{39}CrOH)^{6-}$.

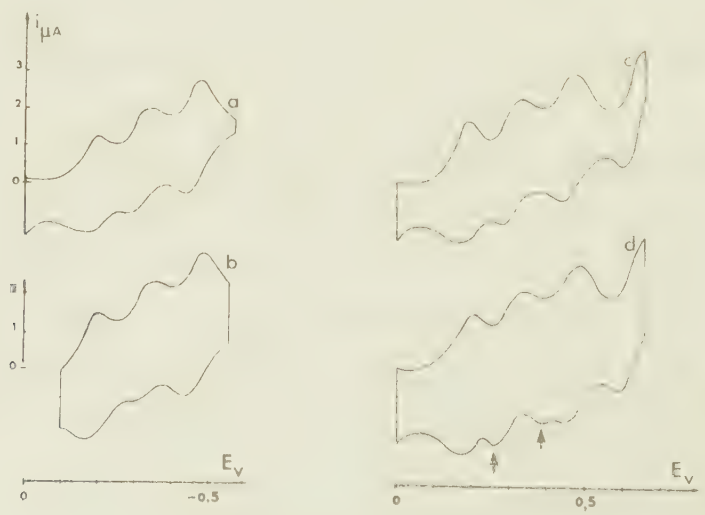
$$(SiMo_{11}O_{39}CrOH)^{6-} + e^- + H^+ \rightleftharpoons (HSiMo_{11}O_{39}CrOH)^{6-}$$

l'oxydoréduction s'accompagne à nouveau de l'échange d'un proton. L'absence d'un nouveau palier indique d'ailleurs que la neutralisation de la 7ème acidité de $(HSiMo_{11}O_{39}CrOH)^{6-}$ n'est pas réalisée. Ceci se traduit par une valeur de la pente de la courbe $E_{\frac{1}{2}} = f(pH)$ proche de 60mV / pH.

En milieu acide (HCl 0,5M) le polarogramme de l'ion $(SiMo_{11}O_{39}Cr\text{-}OH_2)^{5-}$ est très voisin de celui de l'ion $\alpha\text{-}(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ fig. (II-6 d, e).

Signalons également une adsorption très importante en tampon acétique puisque la première vague a presque disparu pour une concentration 5.10^{-4}M en hétéropolyanion ; un polarogramme normal est obtenu pour une concentration de 10^{-4} M.

Une étude par voltamétrie cyclique à différents pH montre la réversibilité de l'échange électronique pour les dérivés 2, 4 et 6 électrons. Par contre la vague VI $\rightleftharpoons$ VIII instantanément réversible ne l'est plus si l'on attend seulement 5s à son niveau, alors que la vague IV $\rightleftharpoons$ VI reste réversible même après arrêt 15s. (fig. II-8). Ceci peut être interprété comme une transformation VIII $\longrightarrow$ VIII' analogue à celle mise en évidence pour $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ (25) et les deux systèmes sont comparables.



pH 6,5 NaCl 1M V=0,1 v.s⁻¹

double balayage - arret: d:5s, b:15s

Fig. II-8 : Polarogrammes sur électrode stationnaire (électrode de carbone poli).

A-6 : Dérivés réduits à 2, 4 et 6 électrons.

L'étude polarographique permet d'envisager l'obtention des dérivés $SiMo_{11}Cr$ (II), (IV), (VI) par réduction électrolytique à potentiel controlé sur électrode de platine. L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie et potentiométrie.

6-a : Mise en évidence des dérivés II et IV

La réduction est effectuée dans l'acétate d'ammonium 1M. La courbe donnant le potentiel de la solution en fonction de la quantité d'électricité consommée présente deux points équivalents correspondants à l'introduction de 2 et 4 électrons (fig. II-9) ; la solution bleuit dès le début de la réduction. Le polarogramme subit une simple translation, les vagues O ⟶ II et II ⟶ IV passant successivement dans la région anodique sans variation du potentiel de demi-vague, indice de la réversibilité du phénomène.

Fig. II-9 : Variation du potentiel d'une solution de $SiMo_{11}Cr$ au cours de la réduction.

Toutefois, les solutions du dérivé réduit à 4 électrons évoluent et l'on observe une diminution lente de la hauteur des vagues polarographiques (75% du composé se transforme en 24h) fig. II-10. La transformation est suffisamment lente pour que le sel d'ammonium du dérivé à 2 e^- puisse être isolé dans ce milieu.

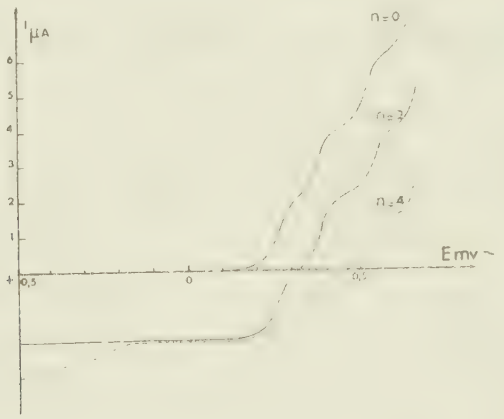


Fig. II-10 : Polarogramme de $SiMo_{11}Cr$ en cours d'électrolyse.

6-b : Mise en évidence du dérivé VI

La transformation du dérivé VI est très rapide dans les conditions précédentes et il ne peut être mis en évidence. Un essai de réduction en milieu HCl 0,5M où $SiMo_{11}Cr$ est stable ne fournit pas de meilleurs résultats. La réduction est alors effectuée en éthanol 50% - HCl 0,5 M pour ralentir l'évolution. Dans ces conditions la courbe $E_V = f(n)$ présente trois sauts de potentiel correspondant aux stades II, IV et VI. L'oxydation en retour montre que le phénomène est réversible (fig. II-11) comme le laissait prévoir l'examen des polarogrammes enregistrés pour des avancements croissants du degré de réduction.

Le spectre de ces espèces est représenté fig. II-5 ; il est analogue à celui des espèces réduites correspondantes de l'ion $SiMo_{12}$, dans les mêmes conditions.

A mesure que le degré de réduction croît, les espèces deviennent très oxydables. La manipulation et la conservation de VI se révèlent quasi-impossible.

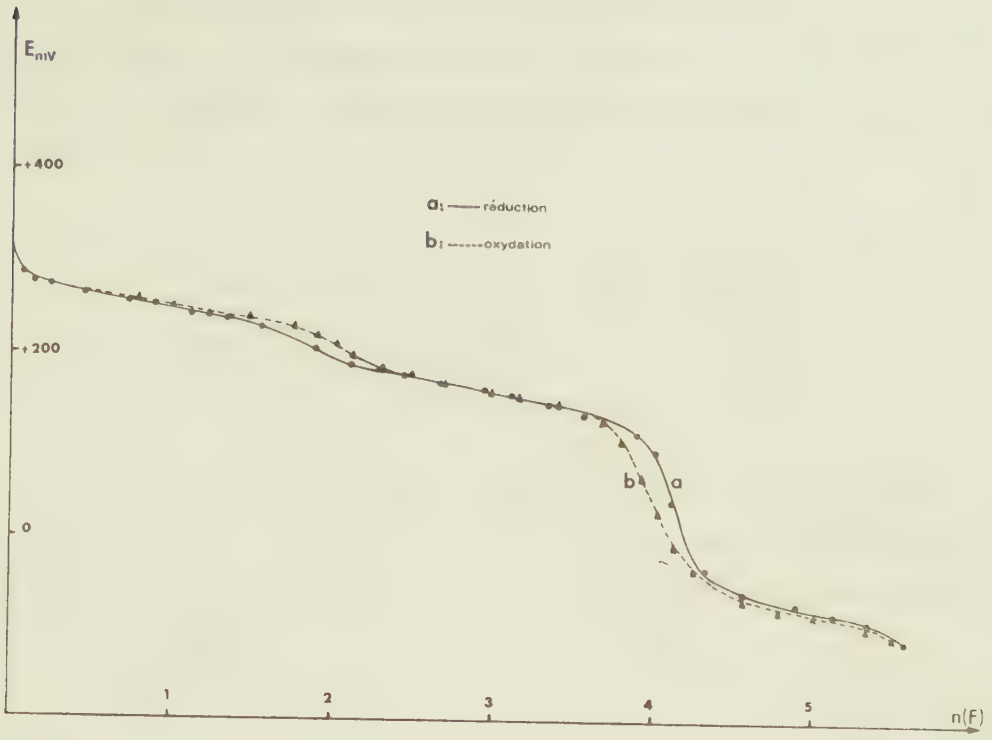


Fig. II-11 : Réduction de $SiMo_{11}Cr$ en milieu HCl 0,5 M-éthanol 50%.

6-c : Stabilité des dérivés réduits.

Ces composés sont instables et se transforment en solution, assez lentement en milieu acide, très rapidement en milieu alcalin.

6-c-1 : Décomposition basique

Ces composés se décomposent d'autant plus rapidement dans la soude 0,1 M que le degré de réduction est élevé. Ainsi $SiMo_{11}Cr$(VI) se décompose instantanément, (IV) en quelques minutes, (II) en 15mn. Leur polarogramme, dans ce milieu, montre la disparition progressive des vagues caractéristiques de l'ion $SiMo_{11}Cr$ et apparition de deux nouvelles vagues : une vague anodique à -0,56 V et une vague cathodique à -1,42 V. Les solutions sont vertes et laissent déposer un précipité gélatineux brun. Ces vagues polarographiques nouvellement apparues sont identiques à celles de Mo (IV), dans ce milieu. Il s'agit donc d'une simple destruction.

6-c-2 : Décomposition en milieu acide

En milieu HCl 0,5 M, $SiMo_{11}Cr$ (II) évolue lentement. Les spectres de la solution passent par un point isobestique (930nm).

L'évolution est terminée en un mois (fig. II-12). Le spectre est celui du composé réduit à 2 électrons de l'acide α-12-molybdosilicique ; l'analyse du polarogramme confirme ce résultat.

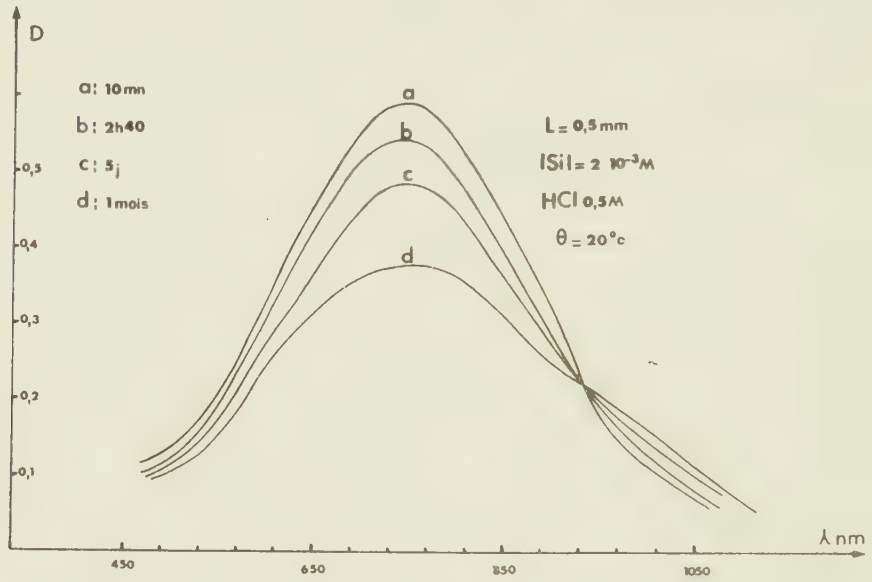


Fig. II-12 : Evolution de $SiMo_{11}Cr$ (II) en milieu acide.

6-d : Préparation des composés II et IV

L'acide $(SiMo_{11}CrO_{40}H_2)H_5$ étant stable suffisamment longtemps en milieu acide et les dérivés II et IV évoluant lentement dans ce milieu, les acides correspondant peuvent être préparés par réduction chimique par Mo^{III}, comme Massart l'a montré dans le cas de l'acide α-$SiMo_{12}$ (20). La quantité stoechiométrique d'une solution chlorhydrique de Mo(III)brun est ajoutée à l'acide $SiMo_{11}Cr$. sous atmosphère inerte. La réaction est rapide. Les acides correspondants peuvent être préparés par addition d'acide chlorhydrique RP jusqu'à obtention d'une acidité 3M. Les précipités noirs ainsi obtenus sont filtrés et manipulés sous azote. Leur pureté est vérifiée par polarographie. Un dosage manganimétrique confirme leur degré de réduction.

Signalons,à ce propos, un curieux phénomène observé lors de l'oxydation par le bichromate de potassium. La solution oxydée présente une vague polarographique supplémentaire un peu moins négative que celles de $SiMo_{11}Cr$ (-0,12V en acétate d'ammonium 0,5M). Le phénomène est difficilement interprétable. Cette vague supplémentaire peut être attribuée au bichromate, bien que celui-ci ait

un potentiel redox positif dans ce milieu (vague polarographique mal définie avec un maximum de 1ère espèce). Le phénomène est général et l'on vérifie que le 11-tungstosilicate recule également la réduction de l'ion bichromate.

II-B : 1 STANNO (IV)-11-MOLYBDO-1-SILICATE ET 1-TITANO (IV)-11-MOLYBDO SILICATE.

Pour des raisons pratiques, notre étude a porté essentiellement sur le dérivé de l'étain (IV). Nous ferons référence au composé contenant le titane parallèlement à l'examen des propriétés du composé stannique.

B-1 : Mise en évidence.

Une étude qualitative du système α-$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ $SnCl_6^{2-}$ (ou $TiCl_6^{2-}$) à différents pH montre la formation, au moins partielle d'un dérivé mixte vers pH 5. En effet les hydroxydes métalliques qui se forment dès pH 1, se redissolvent dès pH 4 ; la solution redevient limpide et jaune à pH 5, zone où l'acide molybdosilicique est détruit. L'étude quantitative de tels systèmes est grandement compliquée par l'hydrolyse rapide des ions stanniques (titaniques) et la polymérisation de la silice à ce pH. D'autre part nous verrons plus loin que des ions mixtes incolores et polymères $(Sn_4\ Mo_4\ O_{21}^{2-})_x$ se forment à ce pH, perturbant le système.

1-a : Titrage par flacons d'un mélange MoO_4Na_2-Na_2SiO_3 par l'étain IV.

A 22ml d'une solution de molybdate de sodium 1M, acidifiés par 12ml d'acide acétique 4M, sont additionnés 22ml de métasilicate de sodium 0,1 M. Après introduction d'une quantité variable de tétrachlorure d'étain molaire, le pH est ajusté à 5 et le volume du flacon porté à 100ml. La teneur en molybdène est 0,22 M et le rapport molaire Mo/Si est égal à 11. L'absorbance des solutions est mesurée à 420nm à l'aide de cuves de 1mm.

La variation d'absorbance (fig II-13) en fonction de l'addition d'étain présente une rupture de pente pour le rapport Mo/Sn ≃ 13. Remarquons que l'absorbance initiale n'est pas nulle ; c'est l'indice de la présence de 12-molybdosilicate non en équilibre avec les constituants, en accord avec l'étude faite au chap. I : il existe en effet environ 10% d'ion $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ à ce pH. En effectuant la correction de la fraction de molybdène engagé dans l'hétéropolyanion le rapport Mo/Sn est voisin de 11.

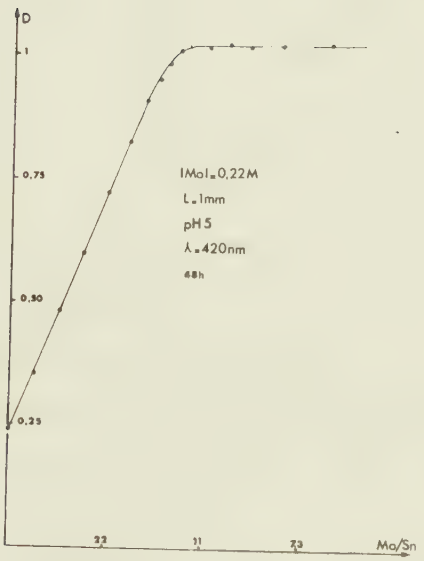


Fig. II-13 : Titrage du système (11Mo-1Si) par Sn

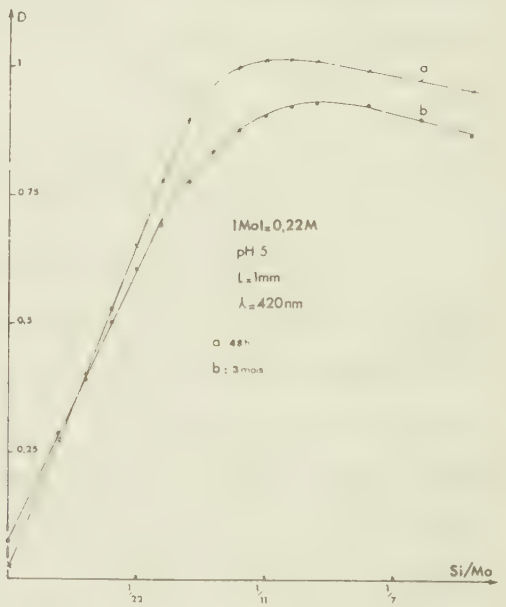


Fig. II-14 : Titrage du système (11Mo-1Sn) par Si

1-b : Titrage d'un mélange molybdate - stannate par le silicate.

Le même mode opératoire est utilisé en inversant les rôles de l'étain et du silicium. En présence de molybdène l'étain ne précipite pas car il se forme le molybdostannate. La variation d'absorbance (fig. II-14) montre la formation d'un complexe très peu soluble, pour un rapport Mo/Si ≠ 13. Le système évoluant dans le temps n'est pas en état d'équilibre.

Ces observations conduisent à supposer l'existence d'un hétéropolyanion mixte 1-stanno(IV)-11-molybdosilicate. L'étude du système silicate - molybdate - titane (IV) est rendue délicate par l'hydrolyse très rapide du titane (IV). Dans le cas du sys-

tème germanium - molybdène - étain, les résultats de l'étude spectrophotométrique ne peuvent être interprétés simplement.

B-2 : Préparations et analyses.

Pour les raisons indiquées plus haut, la synthèse de ces dérivés mixtes s'avère très délicate, en particulier par suite de la formation de composés polymères du type Sn-Mo ou Ti-Mo.

2-a : Préparation d'une solution de synthèse

A 55ml d'une solution de molybdate de sodium 1M, on ajoute 30ml d'acide acétique 4M puis 50ml de silicate de sodium 0,1 M. On introduit goutte à goutte dans la solution ci-dessus, tout en agitant, 5ml d'une solution de chlorure stannique molaire en acide chlorhydrique 2M. Après 24h à température ordinaire, la solution est limpide et jaune. Un contrôle polarographique (tampon acétique pH 4 - Pt) montre qu'il se forme un peu d'acide α-12-molybdosilicique (25%) et le dérivé mixte attendu.

La même préparation est applicable au 1-titano (IV) - 11-molybdosilicate, en remplaçant l'étain par le titane, introduit sous forme d'une solution de tétrachlorure de titane molaire en milieu chlorhydrique 3M.

2-b : Sel de tétraméthylammonium.

Une précipitation fractionnée peut être réalisée par addition progressive d'une solution de chlorure de tétraméthylammonium 2M aux solutions précédentes. On agite plusieurs heures pour laisser grossir le précipité et on filtre. On lave à l'eau puis à l'éthanol et on sèche à l'éther.

Le sel est obtenu sous forme d'une poudre jaune pâle très peu soluble à froid, un peu plus dans l'eau chaude, et peut être recristallisé.

2-c : Séparation sous forme acide.

Comme pour le 1-chromo (III)-11-molybdosilicate, les 1-stanno (IV)-11-molybdosilicate et 1-titano (IV)-11-molybdosilicate peuvent être extraits sous forme d'une phase lourde éthérée. Une étude préliminaire montre leur très faible stabilité puisque la

solution éthérée se détruit complètement en $SiMo_{12}$ en 24h. Les acides ainsi obtenus doivent être neutralisés immédiatement après extraction par lavage des couches éthérées avec un tampon de pH 5.

A 50ml de la solution de synthèse on ajoute le mélange, à 0°C, de 10ml d'acide chlorhydrique concentré et 15ml d'éther éthylique. La couche lourde est séparée et on vérifie par polarographie qu'il ne reste pas d'acide α-12-molybdosilicique. L'extraction doit être réalisée à basse température.

Les manipulations précédentes présentent toutes un inconvénient majeur qui est la difficulté d'utiliser les dérivés après leur séparation : le sel de tétraméthylammonium est très peu soluble et l'acide est instable. Une méthode plus délicate à mettre en oeuvre permet, dans le cas de l'étain (IV), de préparer un sel d'ammonium très soluble.

2-d : 1-stanno (IV)-11-molybdosilicate d'ammonium.

Deux solutions doivent être préparées parallèlement. La première contient 97,5g d'heptamolybdate d'ammonium dans 250ml d'eau bouillante ; la seconde est obtenue à partir de 250ml de métasilicate de sodium 0,2M introduits lentement dans 50ml de chlorure stannique molaire en milieu chlorhydrique 2M. Cette dernière solution est versée dans la solution bouillante d'heptamolybdate. L'ensemble jaunit et doit être limpide. Le système est refroidi brutalement à 0°C et reste plusieurs heures à cette température. On filtre alors le précipité blanc de molybdostannate d'ammonium éventuellement formé. L'addition de nitrate d'ammonium fournit un précipité jaune pâle, très fin et très soluble. Un contrôle polarographique montre que le précipité contient un peu de 12-molybdosilicate d'ammonium.

Une recristallisation peut être réalisée en dissolvant le sel dans le minimum d'eau à température ordinaire et laissant sous vide dans un dessicateur contenant de l'anhydride phosphorique. Après quelques jours à 0°C, on recueille de beaux octaèdres jaune-pâle du 1-stanno (IV)-11-molybdosilicate d'ammonium, parfaitement pur. (Rdt 30%). Le sel s'effleurit rapidement.

2-e : Analyses

L'existence d'hydroxydes d'étain ou de titane dans une large échelle de pH rend difficile le dosage de ces éléments et du molybdène. Les méthodes de séparation généralement utilisées ne sont pas applicables car la zone de pH optimale de précipitation des hydroxydes coïncide avec la zone de formation préférentielle des composés molybdo stanniques et molybdotitaniques (voir annexe).

Le molybdène est dosé par spectrophotométrie sous forme de permolybdates jaunes, (100) en milieu sulfurique, les perstannates éventuellement formés n'absorbant pas. Les pertitanates rouges interfèrent mais leur spectre diffère notablement de celui des permolybdates. Le titane est dosé sous forme de pertitanate au cours de la même manipulation. L'étain est dosé par polarographie en milieu chlorhydrique, une fois connu le titre en molybdène, et après séparation sous forme de molybdostannate. La silice est dosée sous forme de 12-molybdosilicate, les complexes mixtes étant détruits en solution d'acidité normale.

Molybdène et titane : 100mg de produit sont détruits par 5ml de lessive de soude. Après dilution à 20ml, on verse dans une solution, maintenue à 0°C, constituée de 7ml d'acide sulfurique 18M et 2ml d'eau oxygénée à 110 volumes. La concentration finale en acide, après dilution à 100ml, est voisine de 2M. On traite simultanément des étalons de molybdène, de titane et d'un mélange molybdène - titane dans le rapport 11, de concentrations voisines des concentrations estimées. La dilution des étalons permet de vérifier la proportionnalité absorbance - concentration, c'est-à-dire de calculer les coefficients d'extinction molaire moyens. On vérifie ainsi qu'à 450nm, les péroxititanates absorbent seuls et que les peroxymolybdates peuvent être dosés à 375nm après différence des peroxotitanates. L'estimation de l'étalon molybdène - titane permet de vérifier le bien-fondé de ces approximations. Dans le cas du composé stanno (IV), la même méthode est applicable et fournit,par mesure directe de l'absorbance à 375nm, la teneur en molybdène après étalonnage.

Etain : 1g de produit est détruit par 5ml de soude 5M puis dilué à 50ml. On amène le pH à 4, à chaud, par de l'acide acétique glacial,; il se forme un précipité blanc de molybdostannate insoluble. La solution est refroidie et centrifugée ; plusieurs lavages par une solution de chlorure de sodium suivis de centrifugation

sont réalisés. Le précipité est alors repris par 200ml d'acide chlorhydrique concentré et on ajuste à 500ml. La solution est polarographiée par comparaison à un étalon molybdène - étain dans le rapport 1/1, de concentration voisine. Pour plus de sureté on réalise deux étalons de concentrations très voisines, l'une supérieure l'autre inférieure, de la concentration estimée lors de la première mesure. La justification de ce dosage figure en annexe lors de l'étude du molybdostannate.

Silice : La méthode de dosage a déjà été décrite au chapître I (B2). Cependant il est nécessaire d'ajouter 5ml de perchlorate de sodium 5M après destruction du composé par la soude pour éviter la précipitation du 12-molybdosilicate de tétraméthylammonium ou d'ammonium.

Cation : Dans le cas du sel de tétraméthylammonium, le carbone et l'azote présents dans l'échantillon ont été dosés. L'ammonium est dosé par titrage protométrique.

Résultats rapportés à 1g de produit .

échantillon	Mo.10^4	Sn.10^4 ou Ti	Si.10^4	Mo/Sn	cation.10^4
$SiMo_{11}Sn$ sel de TAM	47	3,98	4,47	11,6	c=85,4 N=20,0
$SiMo_{11}Sn$ sel d'ammonium	48	4,30	4,36	11,2	NH_4 = 25,4
$SiMo_{11}Ti$ sel de TAM	45	3,90	4,00	11,5	c=95,0 N=28,0

Ces analyses suggèrent que, contrairement au cas précédent, l'hexacoordinence de l'étain (IV) et du titane (IV) ne serait pas assurée par une molécule d'eau extérieure, mais plutôt par une liaison métal-oxygène comme dans le cas de Mo(VI) ou W(VI).

B-3 : Titrages protométriques.

3-a : Titrage par OH^-

La courbe de titrage, par la soude, du sel d'ammonium $(SiMo_{11}O_{40}Sn)(NH_4)_6$ présente, lorsque l'équilibre est atteint, deux points d'équivalence pour 19 OH^-/Si (pH ≃ 7,5) et 25 OH^-/Si (pH ≃ 10,5) fig. (II-15). L'équilibre est atteint rapidement (moins d'une heure). Il ne précipite jamais d'hydroxyde stannique et les solutions restent limpides. En effet au delà du premier point équivalent (pH > 8) les solutions se décolorent et l'étain se trouve alors à l'état de stannate $Sn(OH)_6^{2-}$; le dernier point équivalent correspond au dosage des ions NH_4^+. Pour le premier point équivalent, l'étain reste combiné mais il ne peut s'agir du 1-molybdo 1-stannate dont les sels alcalins sont insolubles, et qui se décompose à ce pH (cf. annexe) ; la nature de l'espèce intermédiaire ainsi formée dans la réaction de dégradation n'a pu être élucidée. On peut supposer qu'il s'agit d'un molybdostannate plus riche en étain.

La très faible solubilité des sels de tétraméthylammonium rend impossible l'étude du composé analogue contenant du titane (IV).

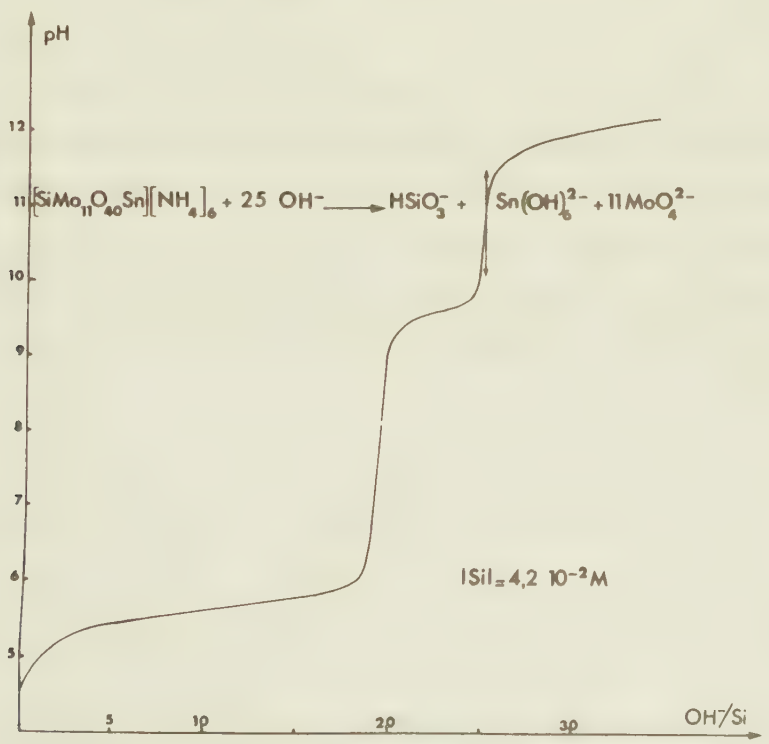


Fig. II-15 : Titrage de $SiMo_{11}SnO_{40}(NH_4)_6$ par NaOH

3-b : Titrage par H_3O^+

Comme pour le composé du chrome, la courbe de titrage instantanée par un acide fort ne présente aucun point équivalent (fig. II-16).

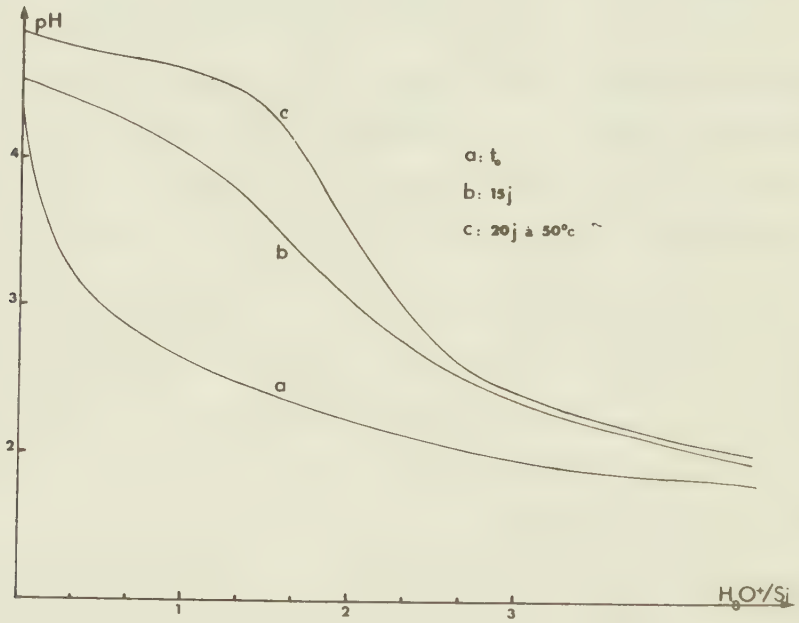


Fig. II-16 : Titrage de $(SiMo_{11}SnO_{40})^{6-}$ par HNO_3

Toutefois le stanno(IV)-11-molybdosilicate se dégrade lentement en ion 12-molybdosilicate avec libération d'étain sous forme d'acide stannique insoluble si l'on utilise un acide non complexant ou sous forme de chlorostannate si l'on utilise l'acide chlorhydrique. La courbe protométrique présente alors un saut de pH qui se déplace lentement à mesure qu'évoluent les espèces stanniques (fig. II-16).

B-4 : Etude polarographique et spectrophotométrique.

Le spectre d'absorption UV - visible n'est pas caractéristique, il est voisin de celui de α-$SiMo_{12}$ (fig II-17). Ceci est cohérent avec les autres observations physicochimiques (spectroscopie IR ; polarographie) puisqu'on constate également un comportement proche de celui de $SiMo_{12}$. On peut en effet considérer que la covalence des liaisons Sn-O rapproche la symétrie de celle de

$SiMo_{12}$. Au contraire lorsque le métal est peu lié, ce qui est le cas du zinc, la symétrie reste proche de celle de l'ion 11 et le spectre est voisin de celui de $SiMo_{11}$ (fig. II-17)

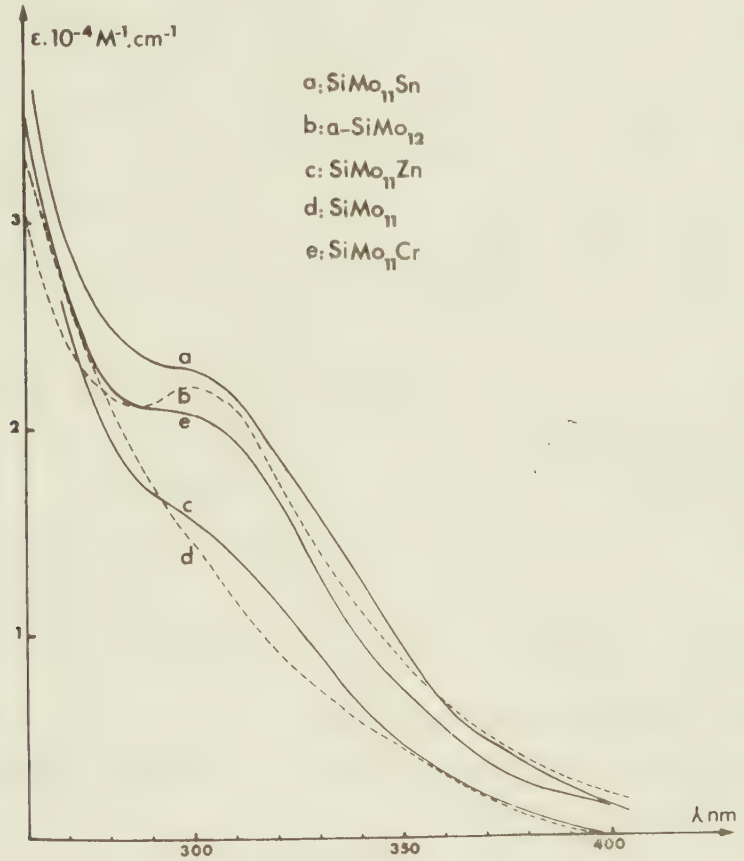


Fig. II-17 : Spectres comparés de divers ions mixtes

Le polarogramme reste analogue à ceux des métallo (II) - 11-molybdosilicates (chap. I-B-5) : trois vagues catodiques de 2 faradays chacunes sont observées sur électrode de platine tournante, la première se dédoublant au dessus de pH 5,5. Ainsi à pH 5 les potentiels de $\frac{1}{2}$ vague par rapport à l'électrode au calomel saturé sont :

	1ère vague	2ème vague	3ème vague
$(SiMo_{11}O_{39}Sn\text{-}O)^{6-}$	- 0,10V	-0,25V	- 0,40V
$(SiMo_{11}O_{39}Ti\text{-}O)^{6-}$	- 0,12V	- 0,27V	- 0,41V

Les polarogrammes des composés de l'étain et du titane sont identiques.

La décroissance des potentiels de demi-vague en fonction de l'état d'oxydation du métal, déjà établie dans la série $SiMo_{11}$, $SiMo_{11}$ M(II), $SiMo_{11}Cr(III)$, $SiMo_{11}$ M(IV), $SiMo_{12}$ est respectée.

En milieu acide (HCl 0,5M) le polarogramme est très peu différent de celui de l'ion α-$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ (fig. II-18).

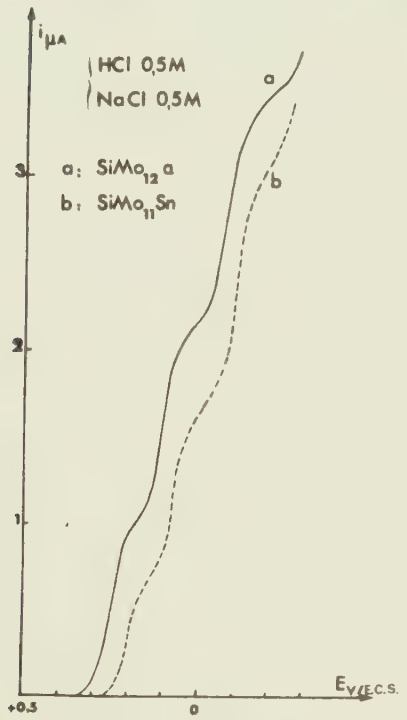


Fig. II-18 : Polarogrammes comparés de $SiMo_{12}$ et $SiMo_{11}Sn$ en milieu HCl 0,5M -NaCl 0,5M.

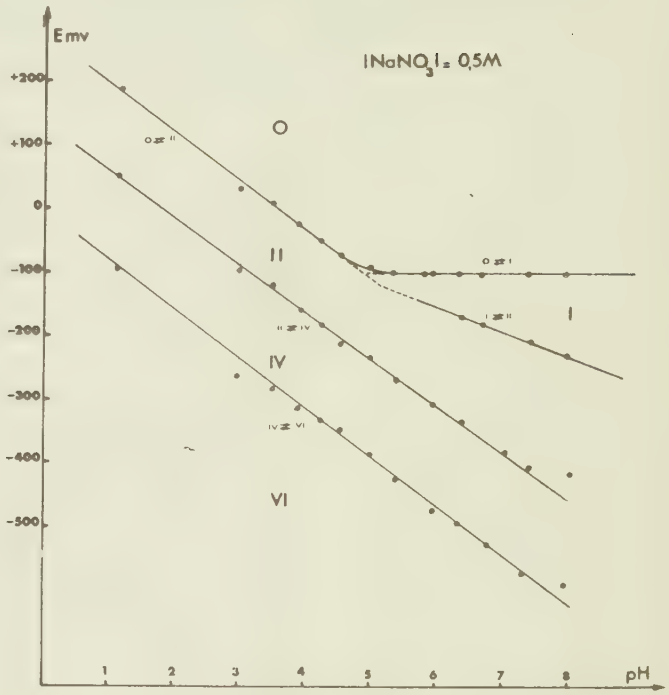


Fig. II-19: Diagramme potentiel-pH pour $SiMo_{11}Sn$.

La variation des $E_{\frac{1}{2}}$ avec le pH est représenté fig. (II-19) pour $SiMo_{11}Sn$. L'échelle est limitée aux pH inférieurs à 8 en raison de la décomposition rapide de l'ion mixte, et de l'évolution rapide des dérivés réduits au delà de ce pH.

B-5 : Dérivés réduits II, IV.

Comme pour le chromo(III)-11-molybdosilicate, l'étude polarographique permet d'envisager l'obtention des dérivés $SiMo_{11}Sn$ (II, IV et VI)* par réduction électrolytique à potentiel contrôlé sur électrode de platine. L'avancement de la réduction est suivi par coulométrie et potentiométrie.

(*) *Le chiffre romain indique toujours le nombre n d'électrons introduits.*

5-a : Réduction en tampon acétique (pH 5)

L'étude précédente montrant que le domaine de stabilité des 1-stanno(IV)-11-molybdosilicate et 1-titano(IV)-11-molybdosilicate est très étroit et se situe autour de pH 5, la réduction a été effectuée à ce pH en utilisant un tampon acétique 0,5M. La courbe E(mV) = f(n) ne présente aucun point d'équivalence (fig. II-20) ; le polarogramme se modifie rapidement traduisant l'évolution des dérivés réduits. Après quelques heures les solutions de degré de réduction n = 2 contiennent presque quantitativement l'acide α-12-molybdosilicate réduit à 2 électrons.

5-b : Réduction en milieu acide.

Le 1-stanno(IV)-11-molybdosilicate se détruisant lentement en milieu acide, nous avons utilisé un milieu hydro-organique (HCl 0,5M, éthanol 50%) qui ralentit son évolution en l'étalant sur plusieurs semaines.

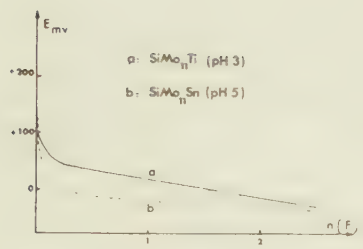


Fig. II-20

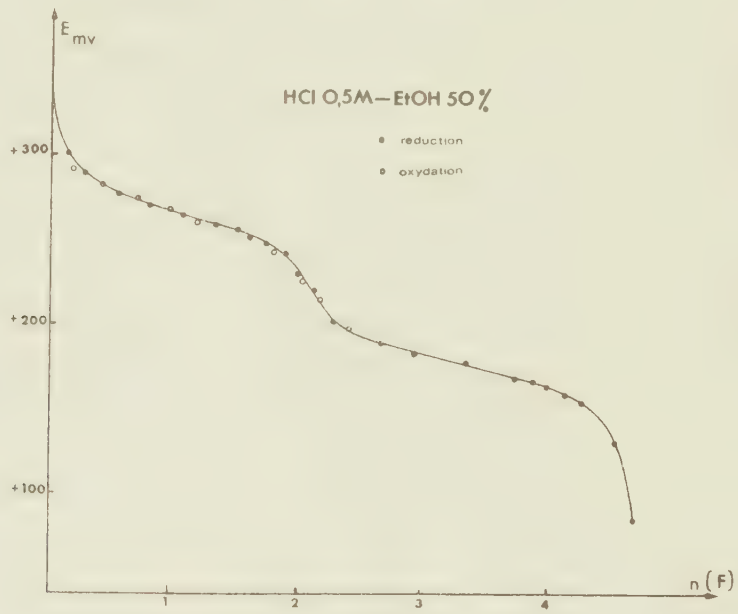


Fig. II-21

Réduction de $(SiMo_{11}SnO_{40})^{6-}$

Dans ces conditions, le polarogramme conserve le même aspect qu'en milieu aqueux ; il y a simple translation des potentiels de $\frac{1}{2}$ vague vers des valeurs un peu plus positives (effet de solvant). Pour déceler une éventuelle évolution, la réduction est suivie par polarographie en tampon acétique de pH 5 où les polarogrammes de l'ion mixte et celui de l'acide α-12-molybdosilicique différent suffisamment.

Dans ces conditions de réduction, et en imposant successivement les potentiels des paliers polarographiques correspondant aux stades n=II et n=IV, la courbe E=f(n) présente deux points d'équivalence traduisant la formation des dérivés $SiMo_{11}Sn(II)$ et $SiMo_{11}Sn(IV)$ (fig. II-21) ; parallèlement le polarogramme passe progressivement dans la région anodique sans transformation, ce qui montre la réversibilité du phénomène. Ceci peut être vérifié en oxydant le dérivé obtenu et en relevant les valeurs du potentiel ; elles se placent effectivement sur la courbe précédente.

Notons que le dérivé IV évolue lentement, même dans ce milieu. En imposant le potentiel du palier correspondant au dérivé réduit $SiMo_{11}Sn(VI)$, la réduction se poursuit bien mais sans jamais atteindre le composé réduit par 6 électrons.

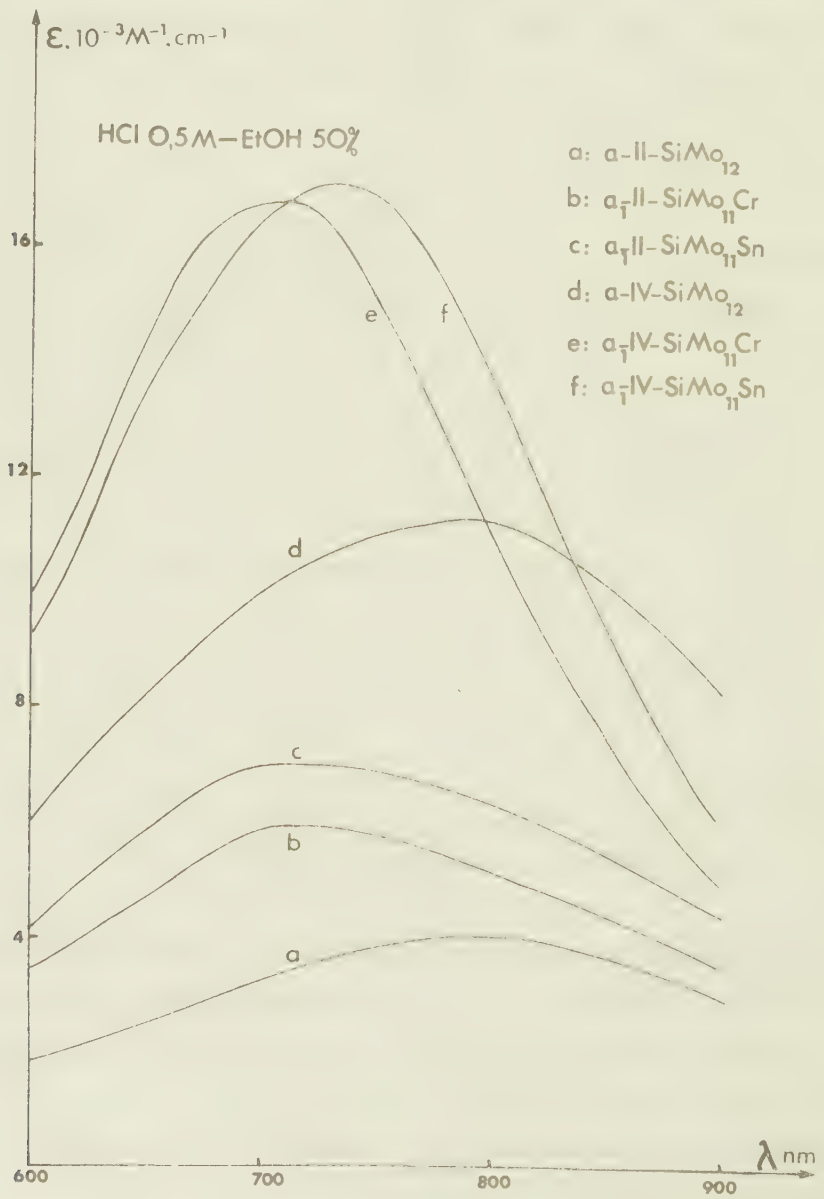


Fig. II-22 : Spectres comparés des dérivés réduits de α-$SiMo_{12}$, $SiMo_{11}Cr$ et $SiMo_{11}Sn$.

Les spectres de ces dérivés bleus sont caractéristiques des composés réduits des séries 12 ; ils sont peu différents de ceux des dérivés analogues du 1-chromo(III)-11-molybdosilicate (Fig. II-22).

B-6 : Evolution du dérivé réduit à n = IV.

Abandonnées à température ambiante les solutions du dérivé réduit à 4 électrons ($SiMo_{11}Sn(IV)$) évoluent en quelques heures. Le polarogramme, en milieu chlorhydrique molaire, se modifie régulièrement :

- diminution des vagues de $SiMo_{11}Sn(IV)$
- apparition de nouvelles vagues dans la zone des potentiels très positifs (+0,78V, +0,32V), en région anodique.
- apparition d'une vague catodique (0V).

La hauteur totale du polarogramme reste constante ; simultanément le spectre de la solution se modifie et présente deux maxima d'absorption (625 et 730nm) dont un peu marqué.

Nous verrons au chapître III qu'il s'agit d'un isomère du composé $SiMo_{11}Sn$ réduit à 4 électrons, qui sera noté $SiMo_{11}Sn$ (IV-α_2) et qu'il résulte de l'évolution de la réaction de réduction de l'acide α-12-molybdosilicique par le chlorure stanneux. Ce nouveau dérivé mixte réduit à 4 électrons évolue lui-même, très lentement à température ordinaire et dans ce milieu (cf. chapître III).

B-7 : Etude par effet Mössbauer.

Dans le but de préciser la nature de l'interaction de l'étain avec le reste de l'hétéropolyanion, l'enregistrement du spectre d'absorption "γ" a été réalisé. Dans le cas du 1-stanno(IV)-11-molybdosilicate, le spectre est typique d'un composé de l'étain(IV), comme on pouvait s'y attendre. (fig. II-23). Une observation plus intéressante est celle du déplacement chimique rigoureusement nul par rapport à la source utilisée dans l'expérience de résonance qui est du stannate de baryum ; de plus il n'y a aucun dédoublement c'est-à-dire pas d'effet quadrupolaire. Ceci implique que l'environnement de l'étain dans l'hétéropolyanion est le même que celui

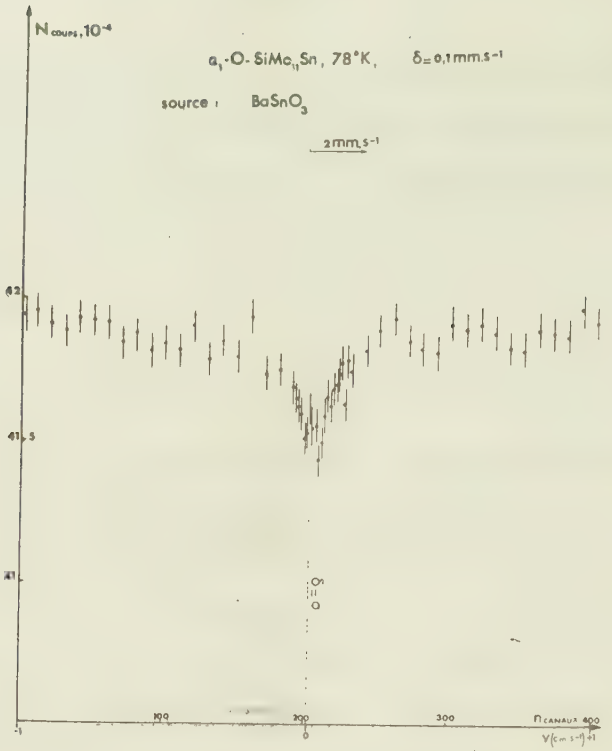


Fig. II-23 : Spectre de résonance "γ" de $SiMo_{11}Sn$

du stannate de baryum, c'est-à-dire une symétrie octaédrique peu déformée et des liaisons Sn-O fortement covalentes. Ces résultats sont en accord avec les observations physico-chimiques du comportement en solution puisque la grande parenté de ce complexe avec l'anion α-12-molybdosilicique a déjà été soulignée.

B-8 : Considérations structurales sur les 1-stanno(IV) et 1-chromo(III)-11-molybdosilicates.

Nous avons déjà signalé au chapître I l'existence de formes protonées pour les 1-métallo(II) 11-molybdosilicates, celles-ci existant seules dans le cas des ions 11-molybdosilicates (germanates, phosphates). Ce fait expérimental a été interprété comme la conséquence d'une déformation de l'édifice hétéropolyanionique lors du passage de la série 12 à la série 11. Ceci entraîne la protonation plus ou moins aisée de l'oxygène O_c, liant les 2 molybdènes restant dans le groupement affecté par la substitution, selon l'importance de la déformation. Dans le cas du chrome(III) et de l'étain(IV), on n'observe plus cette protonation : donc ceci indiquerait que la déformation, par rapport à la structure 12, est très faible ou inexistante. Une corrélation qualitative peut être établie entre la force de l'acidité de la liaison O_c - H et la symétrie de l'anion selon la séquence

α-$SiMo_{12} \simeq SiMo_{11}Sn \simeq SiMo_{11}Cr < SiMo_{11}Co < SiMo_{11}$ où la déformation croît de $SiMo_{12}$ à $SiMo_{11}$. Ceci est étayé par l'étude IR de ces composés (101) ; les spectres des 3 premières espèces sont quasi identiques alors que celui de $SiMo_{11}Co$ diffère déjà de celui de $SiMo_{12}$ bien qu'encore éloigné de celui de $SiMo_{11}$.

Notons qu'une telle observation ne peut être faite dans le cas des métallo tungstosilicates car il est courant d'observer que les structures tungstiques sont moins déformées. Dans le cas des 11-tungstoantimoniates(III) (ou bismuthate III) $(XW_{11}O_{38}H)^{6-}$ la protonation est observée (18) ; Weakley suggère que cette dernière affecte un pont W-O-W sans préciser lequel et sans exclure la protonation des oxygènes terminaux (3).

II-C : 1-LANTHANO (III) (BISMUTHO III)-22-MOLYBDOSILICATE (PHOSPHATE).

Comme on vient de le voir, des composés mixtes $XMo_{11}M$ se forment avec des éléments M aussi différents que Co^{II}, Zn^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}, Sn^{IV}, Ti^{IV} ... Les espèces obtenues illustrent le passage continu de la série XMo_{11} à la série XMo_{12} selon l'importance du transfert de charge M-O. Dans tous les cas l'élément M est en site octaédrique, plus ou moins déformé, l'hexacoordinence étant au besoin complétée par une molécule d'eau. L'extension de cette étude à des éléments possédant des orbitales f permet de mettre en évidence un nouveau type d'espèces mixtes. Ceci est illustré avec des éléments du groupe des lanthanides (Ce^{III}, Ce^{IV}, La^{III} ...) et avec Bi^{III}. Récemment, Peacok et Weakley ont signalé l'existence de ces nouvelles espèces lors de la réaction des éléments lanthanides avec les 11-tungstosilicates (phosphates) (102).

C-1 : Mise en évidence.

L'addition de nitrate céreux à des solutions des ions $(PMo_{11}O_{39}H)^{6-}$ ou $(SiMo_{11}O_{39}H)^{7-}$ fait apparaître une coloration brune très intense. De même l'addition de nitrate de bismuth conduit à une coloration orangée qui vire au rouge si l'acidité croît. L'étude spectrophotométrique est rendue difficile par la rapide polyméri-

sation des composants dans les zones de pH où semblent se former plus lentement les espèces mixtes. Elle a pu néammoins être réalisée dans le cas du système p(V) - Mo(VI) - Ce(III) où la réaction de formation est suffisamment rapide pour éviter ces inconvénients.

On réalise une solution de synthèse de l'ion $(PMo_{11}O_{39}H)^{6-}$ *en tampon monochloracétique 1M (|Mo| = 1,1M |P| = 0,1M) ; 25ml de cette solution sont titrés par des quantités croissantes de nitrate de cérium (III) puis étendus à 50ml.*

La variation d'absorbance des solutions à 740nm représentée fig. (II-24-b) montre la formation de deux complexes peu stables pour les rapports Ce/P ≃ 1 et Ce/P ≃ 0,5. La même étude réalisée avec le nitrate de bismuth, fournit les mêmes indications, fig. (II-24-a). Il se formerait donc deux complexes successifs $PMo_{11}M(III)$ et $(PMo_{11})_2$ M(III) où M = Bi ou Ce.

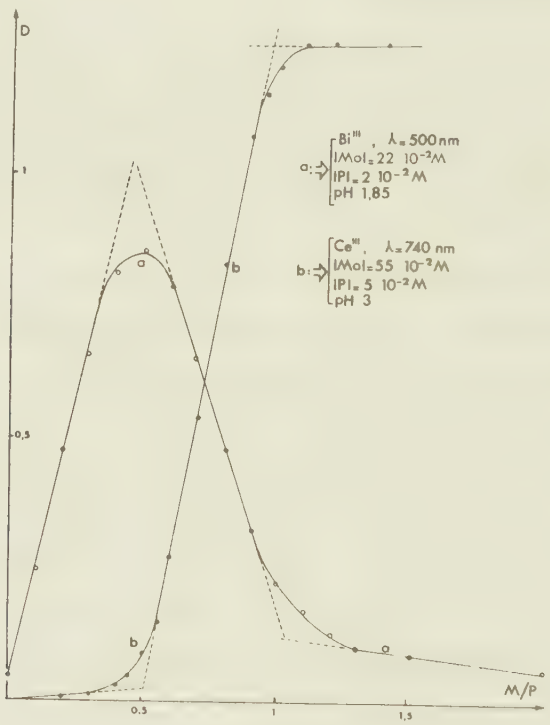


Fig. II-24 : Titrage d'un mélange phosphate-molybdate par Ce^{III} ou Bi^{III}.

C-2 : Préparations.

Le principe consiste à réaliser une solution de synthèse des espèces 11 et à y ajouter la quantité stoechiométrique de lanthamide ou de bismuth. La mise en oeuvre se révèle beaucoup plus délicate du fait de la faible stabilité des complexes ; des

essais préliminaires indiquent que les ions de type 1/22/2 sont de formation plus aisée.

2-a : 1-céro(III)-22-molybdophosphate d'ammonium

Sur 39g d'heptamolybdate d'ammonium, on verse à 0°C une solution constituée par 20ml d'acide orthophosphorique 1M et 20ml d'acide monochloracétique 4M. Après dissolution, la solution, jaune, contient une forte proportion d'espèce 11.

On ajoute alors 10ml de nitrate céreux molaire ; la solution brunit fortement. Le sel d'ammonium, vert-brun, précipite par addition de chlorure d'ammonium. De beaux oursins, brun-noir, sont obtenus par recristallisation.

2-b : 1-cero(IV)-22-molybdophosphate d'ammonium

Le mode opératoire est le même en substituant à la solution de cérium (III) 20ml d'une solution de nitrate cérique 0,5M en nitrate d'ammonium 5M. Après introduction du cérium une phase lourde orangée, huileuse, se sépare qui laisse déposer à 0°C des cristaux oranges.

2-c : 1-bismutho(III)-22-molybdophosphate d'ammonium

La solution de cérium(III) est remplacée par 40ml de nitrate de bismuth 0,25M dans le chlorure d'ammonium 5M. Le sel cristallise sous forme d'oursins jaune paille.

2-d : 1-céro(III)-22-molybdosilicate d'ammonium

39g d'heptamolybdate d'ammonium sont dissous dans 100ml d'eau bouillante ; après refroidissement à 40°C on ajoute, goutte à goutte, un mélange de 40ml de métasilicate de sodium 0,5M fraichement préparé et de 40ml d'acide chlorhydrique molaire et de 10ml de nitrate céreux molaire. Après avoir attendu 1/2h à 40°C, on précipite le sel d'ammonium par addition de chlorure d'ammonium. Recristallisé, il se présente sous l'aspect d'oursins brun-noir.

2-e : 1-céro(IV)-22-molybdosilicate d'ammonium

On procède comme en 2-d en remplaçant le cérium(III) par 20ml de nitrate cérique 0,5M dans le nitrate d'ammonium 5M.

2-f : 1-bismutho(III)-22-molybdosilicate d'ammonium

Sur 39g d'heptamolybdate d'ammonium, on verse une solution froide (0°C) de 100ml de métasilicate 0,2M et de 50ml d'acide acétique 4M, pour former l'espèce $SiMo_{11}$. Puis à 0°C, on ajoute

40ml de nitrate de bismuth 0,25M dans le chlorure d'ammonium 5M, et 100ml de chlorure d'ammonium saturé. Après 1h à 0°C, la solution dépose de beaux oursins jaunes. Le sel est recristallisable.

2-g : 1-bismutho(III)-11-molybdophosphate de sodium

Sur 53g de molybdate de sodium on verse le mélange formé de 20ml d'acide orthophosphorique molaire et de 24,6ml d'acide nitrique molaire. On ajoute alors rapidement 40ml d'une solution de nitrate de bismuth 0,5M dans l'acide nitrique molaire. On refroidit à 0°C puis on verse 200ml d'éthanol pur à -20°C ; une phase lourde huileuse se forme qu'on décante. Après lavage par l'éthanol à -20°C, la poudre rouge, microcristalline, obtenue est filtrée puis séchée à l'éther éthylique. Le sel obtenu est un sel de sodium.

2-h : 1-bismutho(III)-11-molybdophosphate d'ammonium

Sur 19,5g d'heptamolybdate d'ammonium, on verse un mélange de 10ml d'acide orthophosphorique molaire et de 15ml d'acide monochloracétique 4M ; la solution contient une forte proportion d'ion 11. 40ml de nitrate de bismuth(III) 0,25M dans le chlorure d'ammonium 5M sont alors introduits. Si la solution est amenée à 0°C de petits cristaux, rouge-orangé, du sel d'ammonium déposent après une journée. L'ion n'est stable qu'en solution de pH 1,5. Le pH de redissolution étant de 4,5, l'espèce se décompose alors partiellement en espèce 2/22 et en hydroxyde de bismuth ; la solution vire progressivement de l'orange au jaune.

2-i : 1-bismutho(III)-11-molybdosilicate d'ammonium

50ml d'heptamolybdate d'ammonium 2,2M sont acidifiés par 6ml d'acide acétique glacial. On verse rapidement 50ml de métasilicate de sodium 0,2M dans la solution précédente maintenue à 0°C, puis on ajoute rapidement 40ml de nitrate de bismuth 0,25M dans le chlorure d'ammonium 5M et ensuite 150ml d'éthanol. L'huile orange est décantée et lavée par l'éthanol. La poudre orangée du sel d'ammonium est filtrée et séchée à l'éther.

2-j : 1-lanthano(III)-22-molybdosilicate d'ammonium

19,5g d'heptamolybdate d'ammonium sont dissous dans 100ml d'eau bouillante. Après avoir refroidi à 0°C, on ajoute 3ml d'acide acétique RP, puis lentement le mélange froid (0°C) de 50ml de métasilicate de sodium 0,2M + 40ml d'acide sulfurique 0,5 M + 3,5g de chlorure de lanthane (ce mélange est réalisé par portions pour limiter l'hydrolyse du lanthane). Laisser 1h à 0°C, précipiter

le sel d'ammonium, jaune, par addition de chlorure d'ammonium. Une recristallisation fournit de beaux oursins jaunes.

2-k : 1-zirconio(IV)-22-molybdophosphate d'ammonium

Sur 19,5g d'heptamolybdate d'ammonium on verse le mélange 20ml d'acide monochloracétique 4M et 10ml d'acide orthophosphorique 1M. Goutte à goutte, on ajoute 25ml d'une solution d'oxychlorure de zirconium contenant 1,6g dans 25ml d'acide chlorhydrique molaire. La solution jaunit fortement sans précipitation de 12-molybdophosphate d'ammonium. Le pH est voisin de 1. Le sel d'ammonium est précipité rapidement par addition de chlorure d'ammonium. Ce complexe très peu stable n'est pas recristallisable.

C-3 : Analyses - courbes de destruction.

Le molybdène est dosé par polarographie en milieu chlorhydrique 5M après destruction des complexes par la soude et séparation des hydroxydes $M^n(OH)_n$. Le cérium(III) est dosé par polarographie en tampon tartrate de sodium 1M, carbonate de potassium 2M et le cérium(IV) par polarographie dans le carbonate de potassium 2M, ou par oxydoréduction à l'iodure de potassium en milieu sulfurique 6N. Le bismuth est dosé par polarographie dans un mélange soude 2M - tartrate de sodium 0,25M.

Les concentrations dosées sont de l'ordre de 10^{-4}M.

Les difficultés d'analyse du lanthane et du zirconium ne nous ont pas encore permis de doser ces deux éléments ; toutefois après estimation du titre en molybdène, l'identité des courbes de titrage et de comportement avec ceux des autres composés suggère qu'il s'agit d'espèces de même type.

Le phosphore est dosé sous forme de phosphovanadomolybdate et la silice sous forme d'α-12-silicomolybdate après élimination de l'élément étranger. L'ammonium est estimé par dosage protométrique après destruction par un excès de soude et titrage retour par HCl.

Résultats rapportés à 1g de sel

échantillon	Mo.10^3	Mo.10^4	X.10^4	Mo/M	X/M
$SiMo_{22}$ Ce(IV)	5,03	2,22	4,4	22,6	1,98
$SiMo_{22}$ Ce(III)	4,82	2,23	4,4	21,6	1,97
P_2Mo_{22} Ce(III)	5,30	2,40	4,6	22	1,90
P_2Mo_{22} Ce(IV)	5,38	2,36	4,6	22,7	1,95
Si_2Mo_{22} Bi(III)	5,19	2,54	4,3	20,7	1,70
P_2Mo_{22} Bi(III)	5,28	2,40	4,7	22,0	1,96
$SiMo_{11}$ Bi(III)	4,60	4,14	4,2	11,7	1,02
PMo_{11} Bi(III)	5,60	5,0	4,9	11,2	1,02

Comme nous l'avons détaillé dans le cas des espèces 11-molybdosilicates (chap. I), une estimation directe de la charge peut être faite à partir des courbes de destruction par la soude. Celles-ci présentent deux points équivalents :

- le premier (E_1) traduit la destruction en molybdate, silice (ou dihydrogénophosphate) et hydroxyde $M^n(OH)_n$ (ou molybdate de cérium(III) $(MoO_4)_3Ce_2$, très insoluble, dans le cas du cérium(III)(*).

- le second (E_2) titre l'ammonium et la redissolution éventuelle des hydroxydes formés en premier saut.

pour Si

$$E_1 \quad [Si_2Mo_{22}O_{78}\ M(III)]^{13-} + 31OH^- \longrightarrow \begin{cases} 2SiO_2 + 22MoO_4^{2-} \\ +M(OH)_3 + 14H_2O \end{cases}$$

$$E_2 \quad 13\ NH_4^+ \xrightarrow{+13OH^-} 13\ NH_3$$

pour P

$$E_1 \quad [P_2Mo_2O_{78}\ M(III)]^{11-} + 35HO^- \longrightarrow 2H_2PO_4^- + 22MoO_4^{2-} + M(OH)_3 + 14H_2O$$

$$E_1' \quad 2H_2PO_4^- + 2OH^- \longrightarrow 2\ HPO_4^{2-}$$

$$E_2 \quad 11\ NH_4^+ + 11\ OH^- \longrightarrow 11\ NH_3$$

(*) *On peut facilement s'en assurer car l'hydroxyde de cérium(III) est blanc, gélatineux, alors que le molybdate est un fin précipité jaune que l'on peut séparer.*

Dans ce cas ,

$$E_1 = [Si_2Mo_{22}O_{78}Ce(III)]^{13-} + 28OH^- \longrightarrow 2SiO_2 + \frac{1}{2}Ce_2(MoO_4)_2 + \frac{41}{2}MoO_4^{2-} + 14H_2O$$

Ces résultats sont résumés ci-dessous pour quelques uns des sels

échantillon	E_1 (E_1')	E_2	charge
Si_2Mo_{22} Ce(IV)	32	44	12
Si_2Mo_{22} Ce(III)	28	41	13
P_2Mo_{22}Bi(III)	35 (37)	48	11
Si_2Mo_{22}Bi(III)	31	44	13
P Mo_{11}Bi(III)	19	24	4
$SiMo_{11}$Bi(III)*	16	21	6
Si_2Mo_{22}La(III)	31	44	13

Ils conduisent aux formules :

$(SiMo_{11}O_{39})_2\ Ce^{IV}\ (NH_4)_{12}$ $\qquad$ $(PMo_{11}O_{39})_2\ Ce^{IV}\ (NH_4)_{10}$

$(SiMo_{11}O_{39})_2\ Ce^{III}(NH_4)_{13}$ $\qquad$ $(PMo_{11}O_{39})_2\ Ce^{III}(NH_4)_{11}$

$(SiMo_{11}O_{39})_2\ Bi^{III}(NH_4)_{13}$ $\qquad$ $(PMo_{11}O_{39})_2\ Bi^{III}(NH_4)_{11}$

$(HSiMo_{11}O_{40}Bi^{III})(NH_4)_5Na$ $\qquad$ $(H_2PMo_{11}O_{40}Bi^{III})(NH_4)_4$

La détermination des masses molaires par ultracentrifugation selon la méthode d'Archibald ou par l'équilibre de sédimentation montre que les espèces 2/22/1 ne sont pas polymères.

C-4 : Stabilité en solution aqueuse.

Seuls les deux ions du cérium(IV) sont stables en solution aqueuse. Les composés du cérium(III) sont dégradés si la concentration est inférieure à 3.10^{-2} M, comme le montre la fig. II-25.

---

* *L'écart d'une unité entre la charge estimée par dosage de l'ammonium et par la réaction de destruction, s'explique car le composé est un sel mixte ammonium - sodium comme dans le cas de $SiMo_{11}$ et $GeMo_{11}$ (voir Chap. I-B).*

Cette évolution se fait sans libération d'hydroxyde $M(OH)_3$ ou du molybdate correspondant $(MoO_4)_3\ M_2$ caractéristique. Dans le cas du bismuth, l'absorbance des solutions croît avec la dilution. Si l'on se réfère à la courbe de mise en évidence (fig. II-24a), il est logique d'admettre que la dilution favorise la décondensation de l'ion complexe en deux espèces 11 selon le processus :

$$[(X^{n+}Mo_{11}O_{39})_2\ M(III)]^{2(n-12)+3} \rightleftharpoons \begin{cases} (HX^{n+}Mo_{11}O_{40}M^{III})^{n-10} \\ + \ (X^{n+}Mo_{11}O_{39}H)^{n-11} \end{cases}$$

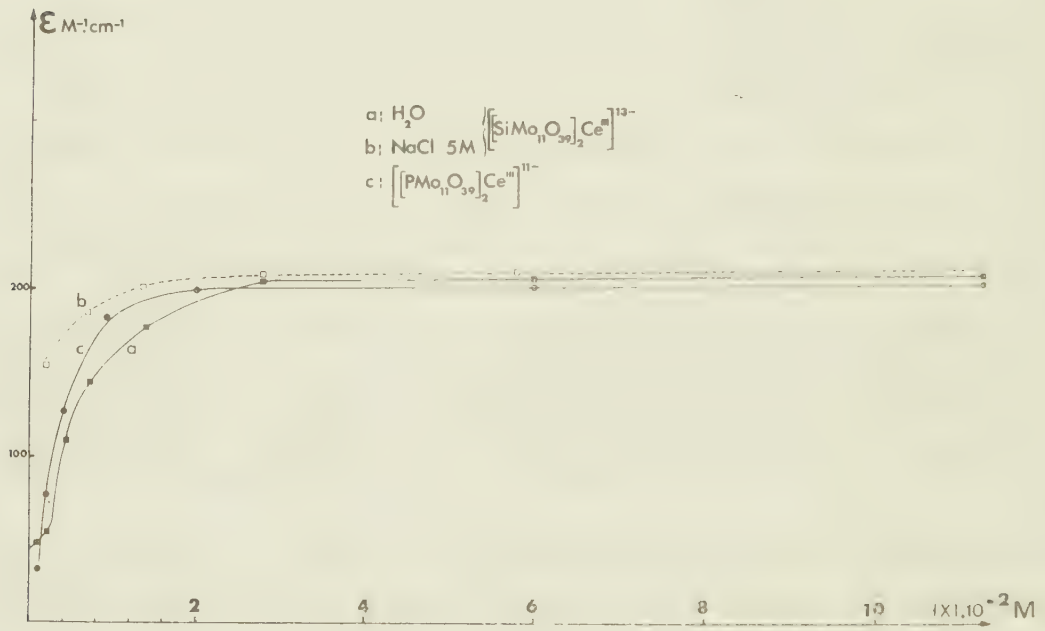


Fig. II-25 : Stabilité des espèces 2/22/1 selon la dilution

sans préjuger d'autres équilibres auxquels les espèces XMo_{11} peuvent participer comme on l'a montré au chapître I. Une étude qualitative en milieu de forte concentration en chlorure (NaCl 5M) montre l'influence stabilisante des ions Cl^- (fig. II-25b) puisque l'absorbance ne varie notablement qu'à partir de 16.10^{-3}M ; ceci rend compte de la nécessité d'utiliser de fortes concentrations en chlorure d'ammonium pour préparer les espèces 2/2/11. Toutefois dans un domaine où la concentration est supérieure à 3.10^{-2}M les absorbances évoluent peu et l'on peut penser que les espèces 2/22/1 sont les seules présentes en solution.

Remarquons aussi que les dérivés du phosphore sont plus stables que ceux du silicium, contrairement au cas des 1-métallo(II) 11-molybdosilicates phosphates.

C-5 : Titrages protométriques

Ils sont réalisés pour des concentrations de l'ordre de 5.10^{-2}M, domaine où les espèces 2/22/1 sont peu dégradées.

5-a : Espèces 2/22/1

a-1 : X = Si(IV)

Les courbes instantanées présentent 2 points équivalents (fig. II-26) :

- un premier pour 2 H_3O^+/M (3 < pH < 3,5)
- un second peu marqué pour 5,3 éq./M (2 < pH < 2,5) plus ou moins marqué selon l'élément M. Au delà les solutions se troublent rapidement et l'hydroxyde $M^n(OH)_n$ précipite dans le cas du bismuth(III) et du cérium(III). Les courbes ne sont pas réversibles et le titrage en retour par la soude, ne met en évidence qu'un point équivalent qui correspond à l'excès d'acide fort introduit après les 5,3 éq. Dans le cas du cérium(IV), l'hydroxyde ne se forme jamais et le titrage inverse montre la neutralisation de l'excès d'acide ajouté et un 2ème point d'équivalence pour 2 OH^-/M. Un titrage partiel avec arrêt au premier point équivalent ($2H_3O^+$/M) montre que ce phénomène n'est pas réversible, bien que l'hydroxyde n'ait pas précipité. La couleur des solutions varie tout au long du titrage, sauf pour le cérium(IV) : décoloration progressive du brun vers l'orange pour le cérium(III), virage du jaune à l'orangé pour le bismuth(III).

a-2 : X = P(V) : Dans le cas où M = Bi(III), on n'observe pas de point équivalent et la courbe est celle de la dilution de l'acide fort introduit ; le système est parfaitement réversible. Toutefois si l'on abandonne le système à pH 1,5, l'hydroxyde de bismuth finit par précipiter accompagné de 12-molybdophosphate d'ammonium (fig. II-27b).

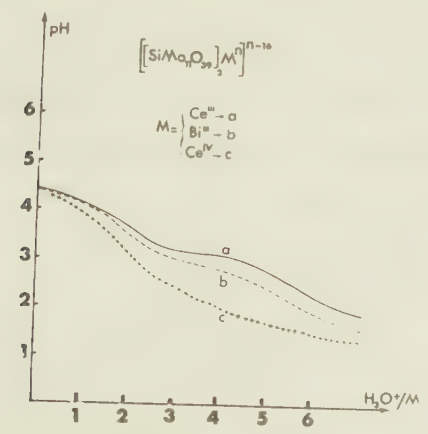


Fig. II-26 Titrages protométriques des espèces 2/22/1

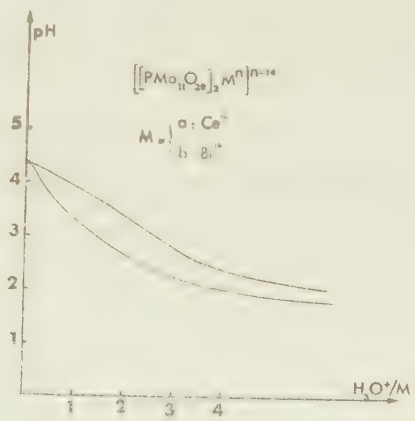


Fig. II-27

Si M = Ce(III), le phénomène est alors parfaitement réversible, ce qui est également illustré par la réversibilité des variations d'absorbance. La courbe protométrique présente un saut pour 2 éq. H_3O^+/M (pH ≠ 3) sans précipitation de 12-molybdophosphate d'ammonium (fig. II-27a). Si la solution est abandonnée à pH inférieur à 2 plusieurs minutes, l'hydroxyde $Ce(OH)_3$ précipite accompagné de $(PMo_{12}O_{40})(NH_4)_3$.

5-b : Espèces I/II.

Ce sont uniquement des composés du bismuth. Les courbes protométriques ne sont pas réversibles. Les ions se décomposent dès leur dissolution.

b-1 : X = Si : Le pH de dissolution du sel est 4,8 mais l'anion se décompose lentement avec libération d'hydroxyde de bismuth. La courbe de titrage avant décomposition présente deux sauts pour 1 éq. H_3O^+/M (pH ≃ 4) et 2,2 éq. H_3O^+/M (pH ≃ 2,5). Le retour par OH^- permet de titrer l'excès d'acide fort, puis 1 éq. OH^-/M. Si l'on dissout le sel dans de l'eau acidulée à raison d'un équivalent par mole (pH≃4) l'espèce semble stable et le bismuth reste complexé : Le titrage inverse montre en effet la réversibilité de ce couple acido-basique. Par contre, au delà de 2,2 H_3O^+/M l'espèce se décompose rapidement avec précipitation d'hydroxyde de bismuth et le titrage inverse correspond au simple titrage de l'acide fort introduit en excès. Si le sel est dissous dans une solution acidulée par $2H_3O^+$/mole (pH 3), le bismuth reste complexé mais le titrage en retour ne permet pas de mettre en évidence d'acidité correspondante ; le phénomène n'est pas réversible.

b-2 : X = P : Le sel d'ammonium se dissout à pH 4 et se décompose rapidement avec libération d'hydroxyde de bismuth. La dissolution du sel d'ammonium en solution acidifiée (1 éq./mole) de pH 2 conduit à une solution rouge-orangé et permet de titrer réversiblement l'acidité correspondante. La solution se trouble au delà du point équivalent (pH 3,5) lorsque l'on titre par OH^- ; l'hydroxyde se redissout par acidification dès pH 3,5. L'espèce correspondante semble stable en milieu acide.

5-c : Interprétation.

L'existence d'un couple acido-basique du ligand hétéropolyanionique a été mise en évidence dans le cas où le ligand coordonne un élément métallique (cf. chap. I).

$$(XMo_{11}O_{39}M^{II} - OH_2)^{6-} + H_3O^+ \longrightarrow (XMo_{11}O_{39}H\ M^{II} - OH_2)^{5-}$$

Ceci permet de supposer que dans les réactions précédentes l'étape primaire de protonation affecte encore le ligand. Si le complexe ainsi protoné est peu stable il se décompose en espèces 11 ou en anion 12 selon la stabilité du 1-métallo 11-molybdosilicate (phosphate).

$$[(SiMo_{11}O_{39})_2\ M^{III}]^{13-} + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons [(SiMo_{11}O_{39}H)_2\ M^{III}]^{11-}$$

$$\downarrow \text{rapide}$$

$$+\tfrac{1}{6}\ SiO_2 + M(OH)_3 + \tfrac{11}{6}(SiMo_{12}O_{40})^{4-} \xleftarrow[\text{rapide}]{+\ 3{,}66\ H_3O^+} \left\{ \begin{array}{l} (SiMo_{11}O_{39}M^{III}{-}OH_2)^{5-} \\ +\ (SiMo_{11}O_{39}H_2)^{6-} \end{array} \right.$$

Dans le cas du phosphore la réversibilité des équilibres du système phosphate - molybdate lié à l'insolubilité du sel d'ammonium de l'anion 12 entraine la décomposition progressive du complexe dès la première étape

$$[(PMo_{11}O_{39})_2Ce(III)]^{11-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons [(PMo_{11}O_{39}H)_2\ Ce(III)]^{9-}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Ce(OH)_3 + \tfrac{11}{6}(PMo_{12}O_{40})(NH_4)_3 \\ +\tfrac{1}{6}\ H_2PO_4^- \end{array} \right. \xleftarrow{+\frac{11}{2}(NH_4)^+} \left\{ \begin{array}{l} (PMo_{11}O_{39}HCe(III){-}OH_2)^{3-} \\ +\ (PMo_{11}O_{39}H)^{6-} \end{array} \right.$$

Le processus est plus difficile à expliquer dans le cas des espèces 11 isolées dans ce travail. Une interprétation peut être avancée si l'on suppose que les ions $XMo_{11}Bi$ sont des dimères par ponts hydroxo, ce que semble confirmer l'ultracentrifugation puisque la méthode de l'équilibre de sédimentation conduit à des masses molaires voisines pour les espèces $X_2Mo_{22}Bi$ et $XMo_{11}Bi$ et que dans les deux cas le système paraît unimoléculaire.

$$(SiMo_{11}O_{39}Bi\text{-}OH)_2^{12-} \underset{\text{protonation du ligand}}{\overset{2H_3O^+}{\rightleftharpoons}} (SiMo_{11}O_{39}H - Bi - OH)_2^{10-}$$

$$(SiMo_{11}O_{39}H - Bi - OH)_2^{10-} \xrightarrow[2H^+]{\text{rapide}} \text{rupture des ponts hydroxo} \rightarrow 2(SiMo_{11}O_{39}H\text{-}Bi\text{-}OH_2)^{4-} \text{ instable}$$

$$\tfrac{1}{6}SiO_2 + 2Bi(OH)_3 + \tfrac{11}{6}(SiMo_{12}O_{40})^{4-} \underset{\text{rapide}}{\overset{0,8H_3O^+}{\rightleftharpoons}} 2(SiMo_{11}O_{39}H\text{-}Bi\text{-}OH_2)^{4-}$$

$$(PMo_{11}O_{39}H\text{-}Bi\text{-}OH)_2^{8-} \underset{2H_3O^+}{\overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons}} 2(PMo_{11}O_{39}H\text{-}Bi\text{-}OH_2)^{3-}$$

$$\tfrac{1}{6}H_3PO_4 + 2Bi(OH)_3 + \tfrac{11}{6}(PMo_{12}O_{40})^{3-} \xleftarrow{\text{lentement}} 0,4\ H_3O^+$$

5-d : Passage des espèces $X_2Mo_{22}M(III)$ aux espèces $XMo_{11}M(III)$

Une étude qualitative a permis de montrer que le pH de stabilité optimum de l'ion 1-bismuth(III)-11-molybdophosphate est 1,5. Des prises d'essais de bismuth(III) bis(11- molybdophosphate) d'ammonium, renfermant 5,35g dans 100ml de tampon sulfurique 0,1 M à pH 1,5, sont titrées par une solution de bismuth 4.10^{-2}M et ajustées à 25ml ; l'absorbance mesurée à 490nm, atteint des valeurs, stables au bout de 24h, peut différentes des valeurs initiales. La courbe de variation absorptiométrique présente une rupture de pente pour $Bi(III)/P_2Mo_{22}Bi = 0,94$ (fig. II-28). La valeur

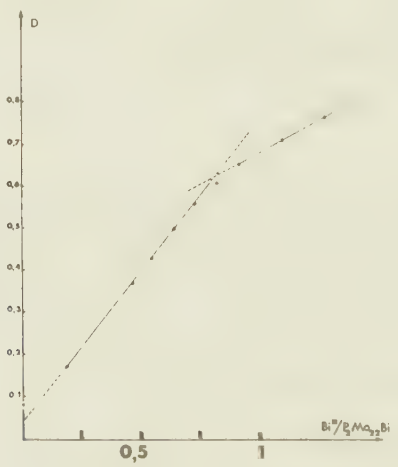


Fig. II-28 : Titrage de $P_2Mo_{22}Bi$ par Bi(III)

de l'absorbance initiale est légèrement supérieure à celle de l'ion $P_2Mo_{22}Bi$ ce que l'on peut interpréter par l'existence d'un peu d'ion $PMo_{11}Bi$ (moins de 6%) dans les solutions d'ions 2/22 à pH 1,5. Ceci confirme l'existence de la série 11 et la stabilité de l'espèce 2/22 en milieu acide.

c-6 : Polarographie.

Certaines espèces relativement stables quant à la dilution ont pu être polarographiées. C'est le cas des composés où M=Ce^{IV}, Zr^{IV}. Le polarogramme est alors analogue à celui des 1-métallo(II)-11-molybdosilicates : 3 vagues catodiques de deux électrons. Celles-ci sont précédées de la vague de réduction, éventuelle, de l'élément M comme pourCe(IV) (Fig. II-29).

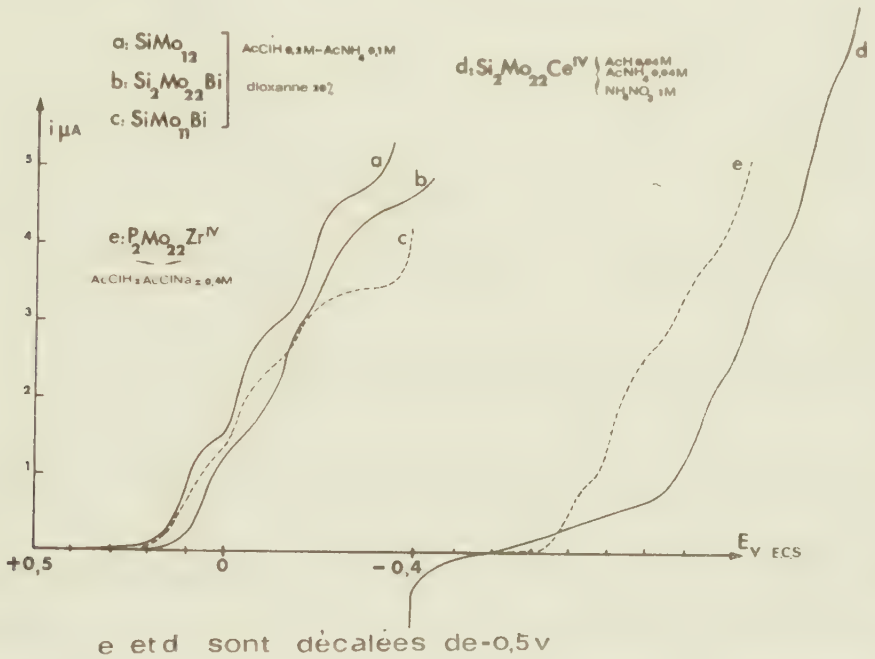


Fig. II-29 : polarogrammes des espèces X_2Mo_{22} M

Ainsi, dans le cas de Ce(IV), les potentiels de $\frac{1}{2}$ vague, en tampon acétique 0,5M de pH 4,5, sont les suivants :

Ce(IV) ⟶ Ce(III)	ligand		
	(0) ⇌ (II)	(II) ⇌ (IV)	(IV) ⇌ (VI)
+ 0,450 (mal définie)	-0,250V (-0,150)	-0,350V (-0,270)	-0,550V (-0,420)

Les chiffres entre parenthèses indiquent les potentiels de demi-vague pour $SiMo_{11}Co$.

Les potentiels sont plus négatifs que pour les 1-métallo(II)-11-molybdosilicates et l'on peut penser qu'ils sont alors très proches de ceux du ligand, si l'on pouvait polarographier ce dernier. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'une liaison métal - hétéropolyanion de caractère plutôt électrostatique.

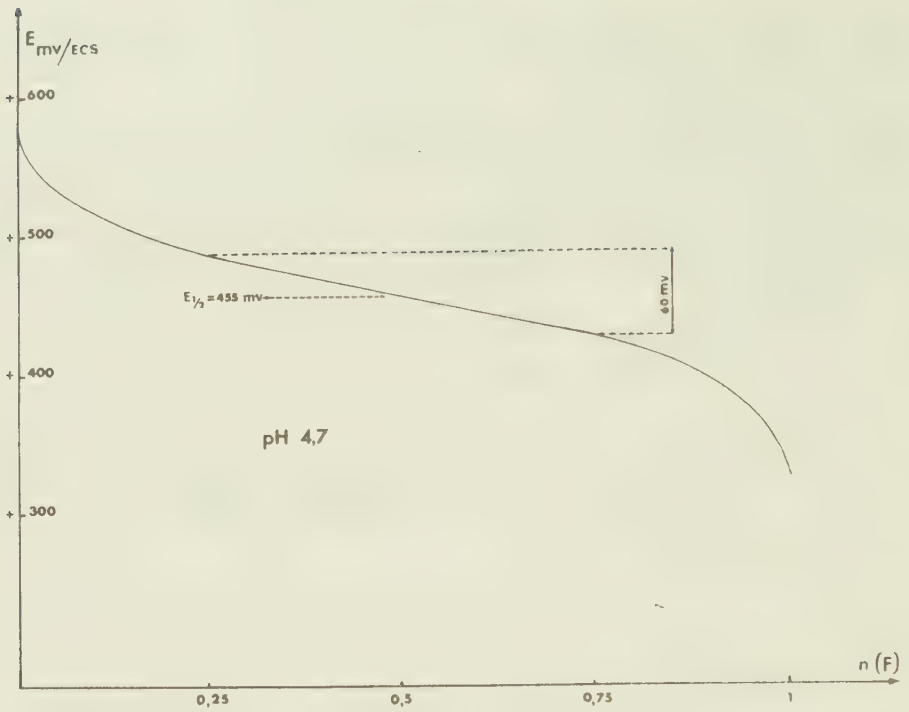


Fig. II-30 : Réduction de $Si_2Mo_{22}Ce(IV)$

La réduction du 1-céro(IV)- bis (11-molybdosilicate) est possible sur électrode de platine, en tampon acétique ; elle conduit réversiblement au composé céro(III). La courbe potentiométrique présente un saut pour 1 Faraday(Fig. (II-30)) et le spectre du composé obtenu est celui du 1-céro(III)-bis(11-molybdosilicate). La réduction chimique est également possible et l'addition d'iodure de potassium à la solution du 1-céro(IV)-22-molybdo-2- phosphate conduit rapidement au sel de potassium du composé céro(III).

C-7 : Spectrophotométrie

Les spectres d'absorption sont difficiles à étudier en raison de la faible stabilité de ces composés vis-à-vis de la dilution. On peut tendre, toutefois, vers le spectre réel pour des concentrations en hétéropolycomposé voisines de 0,1 M, concentration pour laquelle les espèces sont peu dégradées.

Les spectres sont peu caractéristiques, dans le domaine visible, et présentent une décroissance régulière du coefficient d'absorption molaire, lorsque la longueur d'onde croît (fig. II-31).

La couleur des espèces est essentiellement due à l'existence d'un résidu non nul pour ε dans le domaine considéré : la solution est jaune, orangée ou rouge selon les cas.

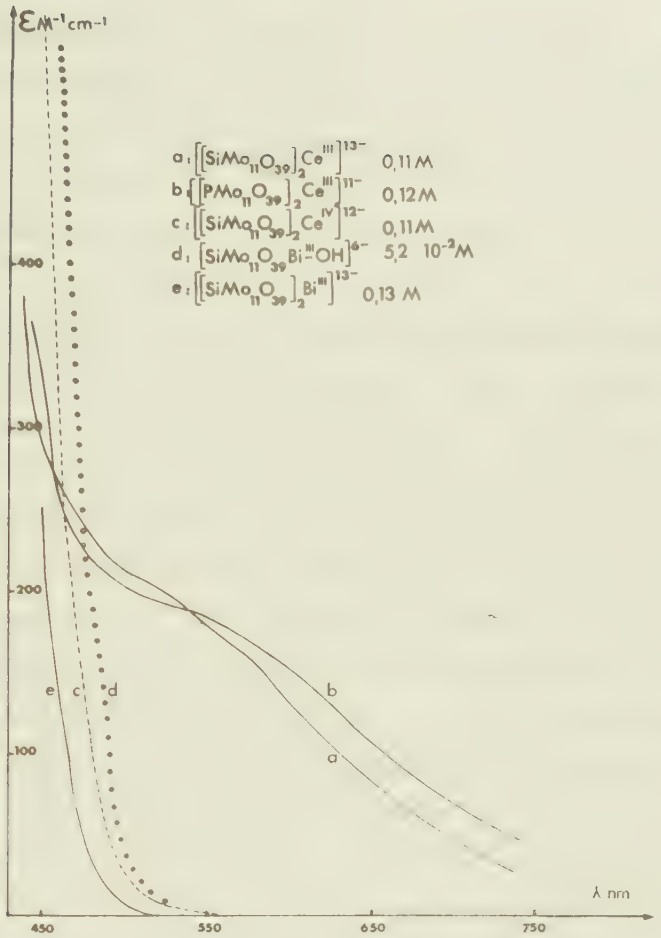


Fig. II-31 : Spectres des espèces $XMo_{11}M$ et $X_2Mo_{22}M$ où M = Ce(III), Ce(IV) et Bi(III).

Un exemple intéressant est celui où M = Ce(III) ; en effet les 1-céro(III)-bis(11-molybdosilicate et phosphate) sont fortement colorés en brun : λmax = 520 nm ε = 200M^{-1} cm^{-1} pour le complexe du silicium, λmax = 550 nm ε = 200M^{-1} cm^{-1} pour le composé du phosphore (fig. II-31 a et b). Cette bande d'absorption est spécifique des hétéropolyanions mixtes du cérium(III) et n'est pas observée pour d'autres lanthanides comme le lanthane(III), le cérium(IV) ... Une attribution peut être tentée si l'on tient compte de l'évolution des spectres d'absorption infra-rouge et des caractéristiques polarographiques dans la séquence $SiMo_{12} \longrightarrow SiMo_{11}M \longrightarrow SiMo_{11}$. Nous avons déjà indiqué (chap. II B-4) que les potentiels de réduction du molybdène deviennent plus négatifs lorsque l'état d'oxydation de l'élément M décroît de 6 à 2 ; parallèlement l'étude des spectres d'absorption infra-rouge montre une évolution continue de $SiMo_{12}$ à $SiMo_{11}$ pour cette séquence. Dans le cas du cérium(IV) l'étude polarographique montre que le cérium se réduit réversiblement avant le molybdène(VI);

le composé $Si_2Mo_{22}Ce(III)$ est le dérivé réduit à 1 électron de l'espèce $Si_2Mo_{22}Ce(IV)$. Pour ces deux ions mixtes, les potentiels de réduction du ligand étant plus négatifs que ceux des espèces $SiMo_{11}M^{II}$, ceci implique que le comportement électrochimique du ligand hétéropolyanionique dans l'ion mixte est peu différent de celui du $SiMo_{11}$ seul. De même les spectres d'absorption infrarouge de $Si_2Mo_{22}Ce(IV)$ et $Si_2Mo_{22}Ce(III)$ sont identiques à celui de $SiMo_{11}$. On peut donc supposer que dans le spectre électronique de ces composés les bandes de transfert de charge O ⟶ Mo(VI) sont peu différentes de celles de $SiMo_{11}$, et que le transfert de charge O ⟶ Ce(IV) est moins énergétique que le transfert de charge O ⟶ Mo(VI) puisque le cétium(IV) se réduit avant le molybdène(VI). La bande d'absorption responsable de la coloration des composés $X_2Mo_{22}Ce(III)$ ne peut être attribuée à un transfert O ⟶ Ce(III) qui serait plus énergétique que le transfert O ⟶ Ce(IV). La transition observée étant moins énergétique que le transfert O ⟶ Ce(IV), on peut penser qu'il s'agit d'un transfert d'intervalence Ce(III) ⟶ Mo(VI). Une observation similaire est faite par Weakley dans le cas des 1-céro(III) bis(11-tungstosilicate et phosphate) (103) ; il l'interprète comme un transfert de charge du cérium(III) vers les orbitales de basse énergie du ligand hétéropolyanionique. La différence $\Delta\nu$, des fréquences attribuées aux transferts d'intervalence Ce(III) ⟶ Mo(VI) et Ce(III) ⟶ W(VI) dans des composés isostructuraux, doit correspondre à la différence d'électronégativité optique, peu différente de 5 kK, entre le molybdène(VI) et le tungstène(VI) telle qu'elle peut être déterminée par ailleurs (32).

échantillon	$\bar{\nu}$ k.K	ε $M^{-1}cm^{-1}$	$\Delta\bar{\nu}$ k.K
a) $[(SiMo_{11}O_{39})_2Ce^{III}]^{13-}$	19,2	200	5,6
b) $[(SiW_{11}O_{39})_2Ce^{III}]^{13-}$	23,8	300	
a) $[(PMo_{11}O_{39})_2Ce^{III}]^{11-}$	18,2	190	4,4
b) $[(PW_{11}O_{39})_2Ce^{III}]^{11-}$	22,6	360	

a) nos déterminations b) celles de Weakley

Un tel transfert a été également invoqué pour justifier la couleur brune du 12-molybdocérate(III) (104).

C-8 : Interprétation structurale

Les composés $X_2Mo_{22}M$ sont particulièrement intéressants dans la mesure où l'environnement de l'élément M est assuré par deux ligands XMo_{11}. La nature du site occupé par M est donc différente de celle des 1-métallo(II)-11-molybdo silicate (phosphate) étudiés précédemment (site octaédrique). Weakley propose de considérer que l'élément M est lié uniquement aux quatre oxygènes (2 O_b et 2 O_c) délimitant la lacune, ces oxygènes restant sensiblement coplanaires si la structure de l'hétéropolyanion ne se déforme pas. Cette hypothèse est grandement étayée par l'examen des spectres d'absorption infra-rouge des composés du phosphore puisque la bande 1080 cm^- attribuée à la vibration P - O_a du tétraèdre dans $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ éclate en deux composantes d'autant plus séparées que l'oxygène O_a est moins lié : par exemple 2 bandes sont observées dans le cas de $(PW_{11}O_{39})^{7-}$ à 1038 et 1084 cm^{-1}. Ceci est illustré par les exemples suivants (102) :

	$\bar{\nu}$ P-O cm^{-1}	$\Delta\bar{\nu}$ cm^{-1}
PW_{12}	1080	0
$PW_{11}Mn^{II}$	1071-1086	15
$PW_{11}Co^{II}$	1055-1070	15
PW_{11}	1038-1084	46
$P_2W_{22}Pr^{III}$	1046-1092	46
$P_2W_{22}Ho^{III}$	1045-1094	49

La même observation peut être faite dans le cas des composés du molybdène comme le montrent les déterminations suivantes réalisées au laboratoire (106) sur les espèces décrites dans ce travail.

	$\bar{\nu}$ P-Ocm^{-1}	$\Delta\bar{\nu}$ cm^{-1}
PMo_{12}	1070	0
$PMo_{11}Ni$	1052	0
$PMo_{11}Co$	1052	0
$PMo_{11}Mn$	1055-1043	8
$PMo_{11}Zn$	1065-1045	20
$PMo_{11}Cu$	1082-1050	32
$P_2Mo_{22}Ce^{III}$	1078-1038	40
PMo_9(type II)	1064-1012	52
PMo_{11}	1060-1010	70
P_2Mo_{18}	1082-1008	74

L'étude des spectres électroniques des complexes de l'europium(III) indique que la symétrie du site n'est pas plus élevée qu'une symétrie tétragonale (103). Ces observations semblent en faveur d'une liaison métal-ligand par les quatre oxygènes délimitant la lacune dans l'hétéropolyanion ; ceci n'excluant pas la présence éventuelle de molécules d'eau pour compléter la coordinence de l'élément M. Les spectres d'émission à l'état solide sont en accord avec une symétrie D_{4h} au niveau du site M dans le solide. Par contre, en solution, il semble préférable de supposer un arrangement décalé D_{4d} qui diminue la répulsion entre les charges des oxygènes périphériques des deux ligands. La coordinence de l'élément M (8 ou 12) ne peut être établie avec certitude ; toutefois une étude thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle ne permet pas à Weakley de distinguer des molécules d'eau plus liées que celles d'hydratation car la deshydratation est complète à 200°. Ceci semble en faveur d'une octocoordinence pour l'élément M dont de nombreux exemples sont connus lorsque M est un lanthanide (105), le site serait au centre d'un antiprisme d'Archimède.

Par contre, nous avons isolé des composés du bismuth, analogues dans leur composition à ceux étudiés par Weakley ; il faudrait donc encore que cet élément présente une octocoordinence. Si cela est, une telle coordinence est inhabituelle pour le bismuth(III) et n'a pas été signalée, à notre connaissance. Cependant le modèle rend bien compte du comportement particulier du ligand hétéropolyanionique. Dans ces complexes, c'est l'espèce non protonée qui sert de coordinat alors que nous avons montré son instabilité en solution aqueuse (chap. I). En effet si l'on suppose une symétrie D_{4d} (ou D_{4h}) pour le site M, les 4 oxygènes périphériques du ligand se lient au bismuth ou au cérium tout en restant coplanaires, l'anion ne se déforme pas, la protonation n'est plus possible.

Un modèle des composés $XMo_{11}M^{III}$ est plus difficile à présenter car aucune indication précise ne permet de préciser la coordinence de l'élément M. Les seules espèces de ce type que nous avons pu préparer l'ont été avec le bismuth(III) dont nous avons signalé plus haut le comportement original. L'examen des spectres d'absorption infra-rouge des espèces $X_2Mo_{22}Bi^{III}$ et $XMo_{11}Bi^{III}$ montre qu'ils sont identiques à celui du ligand, et donc entre eux.

En particulier la bande P - O éclate et le dédoublement est égal à 70 cm^{-1}. On est donc conduit à supposer que le bismuth reste lié aux quatre oxygènes périphèriques sans interaction avec l'oxygène O_a du tétraèdre central. Ceci reste en accord avec le fait que la taille du bismuth est trop importante pour que ce dernier puisse occuper le site octaédrique laissé vacant par le départ d'un molybdène. Par ailleurs les mesures de masse molaire par ultracentrifugation semblent indiquer que les espèces $SiMo_{11}Bi$ sont dimères. Peut-être peut-on supposer une coordinence 6 pour le bismuth(III) par formation d'un double pont hydroxo.

Une étude par diffraction des rayons "X" permettant de déterminer la structure serait nécessaire pour conclure sans ambiguité à la coordinence du bismuth.

II-D : 3-TUNGSTO(VI)-9-MOLYBDOSILICATES (GERMANATES - PHOSPHATES)

De même que l'existence d'espèces 11-molybdosilicates (germanates, phosphates) permet de préparer les composés mixtes 1-métallo (II) correspondants, l'isolement des composés 9 de type I, obtenus par enlèvement d'un groupement de trois octaèdres dans la structure de type Keggin (voir chap. I-E3), rend possible la préparation de composés plus riches en élément étranger au molybdène. De nouvelles classes de composés ont été préparées récemment avec M = V(IV), V(V), Mo(VI) ...par Fruchart(92) à partir de SiW_9. De nombreuses combinaisons du type SiW_9M_2, SiW_9M_3, SiW_9M_2M' sont possibles, M et M' étant le molybdène(VI), le vanadium(IV), le vanadium(V) par exemple. Nous n'avons pu obtenir, quant à nous, à partir des espèces XMo_9 que les composés XMo_9M_3 où M = W(VI), Fe(III). Les composés $PMo_9V_3^V$ ont déjà été préparés au laboratoire par substitution directe dans PMo_{12} (14). Ces composés viendront se placer dans la série XMo_nW_{12-n} où l'on connait, depuis peu, les termes n = 1, 2, 3 (13). Ceci est particulièrement intéressant puisqu'on peut, dans une série où X est fixé, échanger le tungstène et le molybdène et observer l'influence de l'échange sur les spectres de vibration (57).

D-1 : Préparation.

La méthode consiste à se placer dans les conditions de formation de l'espèce XMo_9 et à faire réagir rapidement la quantité stoechiométrique de tungstate.

1-a : Acide 3-tungsto-9-molybdosilicique.

On acidifie 180ml de molybdate de sodium 1M par 50ml d'acide acétique 4M. On ajoute ensuite rapidement une solution de métasilicate de sodium (4,3g dans 20ml d'eau) puis 60ml d'une solution de tungstate de sodium 1M acidifiée au stade paratungstate. La solution jaunit (PH $\simeq$ 6). On acidifie alors lentement par 20ml d'acide chlorhydrique RP jusque pH 3. Après 24h à température ambiante pour former quantitativement le complexe, le sel de potassium jaune est précipité par addition de chlorure de potassium. Après recristallisation, l'acide est extrait par l'éther en milieu chlorhydrique 2M.

1-b : Acide 3-tungsto-9-molybdogermanique

Le procédé est identique mais le silicate est remplacé par le germanate.

1-c : Acide 3-tungsto-9-molybdophosphorique

On dissout 10g de 9-molybdophosphate de sodium (type II) dans une solution de 18ml de tungstate de sodium 1M acidifiée par 20ml d'acide chlorhydrique 1M. Après 2 heures, le sel de potassium est précipité ; la suite des opérations est la même qu'en 1a.

La recristallisation de ces acides permet d'obtenir de beaux octaèdres jaunes.

D-2 : Analyses.

2-a : Généralités

Elles consistent, essentiellement, à déterminer le molybdène et le tungstène car le dosage du silicium (germanium ou phosphore) est compliqué par la présence simultanée de Mo et W. En particulier, le dosage habituel par spectrophotométrie des 12-molybdosilicates, germanates ou phosphates, est incorrect car il y a compétition entre la formation des espèces XMo_{12} et XW_{12}.

Le dosage du molybdène et du tungstène est lui-même difficile car les propriétés de ces deux éléments sont voisines et leur séparation délicate. La détermination nécessite la complexation de chacun d'eux et le dosage utilise une propriété du système (spectroscopie d'absorption, polarographie ...). Les résultats obtenus par ces méthodes sont satisfaisants lorsque molybdène et tungstène sont en concentration équivalente. Lorsque l'un d'entre eux est en excès, sa détermination est, en général, correcte mais perturbe fortement celle de l'autre. C'est ce qui se produit lors de l'analyse d'hétéropolyanions mixtes XMoW. Les complexes colorés de ces éléments (100) présentent de telles analogies spectrales que leur dosage colorimétrique nécessite la connaissance précise de l'un d'entre eux. De plus de nombreux travaux ont montré la formation de complexes mixtes qui perturbent la détermination. Une méthode électrochimique (polarographie) semble à priori plus sélective mais dans les milieux complexants utilisés habituellement (107) les polarogrammes interfèrent toujours.

Une étude réalisée au laboratoire a montré que le pyrocatéchol est un très bon complexant de ces deux éléments (108). Les complexes obtenus ne sont pas condensés, ils sont réductibles et il ne se forme pas de complexe mixte. Une étude systématique montre que le pH optimum de séparation des vagues de réduction des complexes est celui du tampon acétique, soit 4,5. Dans ces conditions, le molybdène(VI) se réduit à - 0,34 V (étape à 1F) puis à - 0,8 V (2F), le tungstène(VI) à - 1,01 V (étape 1F). L'électrolyte support est constitué d'acide acétique 0,5M, d'acétate de sodium 0,5M et de pyrocatéchol 0,2M ; le complexant est introduit après un dégazage soigné du tampon car son oxydation est rapide. Un étalonnage préalable montre que la 1ère vague de réduction du molybdène(VI) n'est pas affectée par la présence de tungstène(VI) et la dispersion des résultats, pour des rapports Mo/W variables, dépend seulement de la reproductibilité des mesures. La vague de réduction du tungstène(VI) est assez mal définie et n'est pratiquement pas affectée par la présence de molybdène(VI) pour des rapports W/Mo supérieurs à 5. Aux rapports inférieurs, l'interférence due au molybdène n'est plus négligeable et la vague de réduction du tungstène croît lorsque la concentration en molybdène croît. Il apparait de plus un maximum polarographique sur la 2ème vague de réduction du molybdène lorsque sa concentration est supérieure à 6.10^{-4}M, maximum qui masque partiellement la vague due au tungstène. Ce point extrême en concentration limite la détection de W. Ainsi la détermination du tungstène est impossible si W/Mo est inférieur à 0,2. Dans le cas présent la détermination du rapport W/Mo sera entachée d'erreur due à la mauvaise précision sur le tungstène , même si l'on utilise des étalons de rapport voisin de celui de l'échantillon (ici W/Mo$\simeq$0,3).

2-b : Résultats.

Les échantillons sont détruits par la soude 2M et les solutions soigneusement dégazées. Après dilution par la solution tampon, conservée sous atmosphère inerte, la concentration en molybdène est d'environ 5.10^{-4}M.

échantillon	$Mo.10^3$	$W.10^3$	Mo/W
$PMo_9W_3O_{40}H_3$	3,6	1,25	2,88
$SiMo_9W_3O_{40}K_4$	4,16	1,23	3,36
$SiMo_9W_3O_{40}H_4$	3,59	1,16	3,09
$GeMo_9W_3O_{40}H_4$	3,70	1,19	3,10

Les résultats reportés dans le tableau ci-dessus sont confirmés par l'utilisation d'une méthode utilisant les propriétés atomiques de chacun des éléments, à savoir la fluorescence "X" (109). Le spectromètre utilisé est un appareil Philips P.W. 1540 possédant un tube à anode d'or; le cristal analyseur est en fluorure de lithium. La raie de fluorescence choisie pour chaque élément tient compte des conditions de non interférence, d'intensité et des possibilités expérimentales ; pour le molybdène la double raie k_{α_1} -k_{α_2} (0,710 A°), pour le tungstène la raie $L_{\alpha 1}$ (1,476 A°). Un étalonnage préalable confirme la linéarité des intensités lorsque la concentration utilisée ne dépasse pas 2mg/ml, et permet de corriger les intensités observées des effets inter-éléments.

Dans ces conditions, pour 1g de sel, on trouve :

	Mo.10^3	W.10^3	MO/W
$PMo_9W_3O_{40}H_3$	3,38	1,25	2,7
$SiMo_9W_3O_{40}K_4$	4,4	1,29	3,4

2-c : Vérifications

L'analyse est en bon accord avec l'hypothèse d'espèces de condensation 12. La formation de composés de syncristallisation $H_4SiW_{12}O_{40}$ - $H_4SiMo_{12}O_{40}$ dans un rapport 1/3, bien qu'improbable, ne doit cependant pas être exclue à priori. Une vérification consiste à traiter une solution renfermant un mélange 1/3 des deux acides de la même façon que les sels du composé $SiMo_9W_3$. Les solutions aqueuses laissent alors déposer des octaèdres jaunes semblables à nos échantillons dont le rapport Mo/W est voisin de 3. L'examen des spectres infra-rouge montre un comportement intermédiaire entre celui des deux acides seuls, mais les spectres Raman des solutions indiquent qu'il s'agit d'un mélange des deux acides. Ceci est la preuve d'une syncristallisation des 12-molybdosilicates et 12-tungstosilicates, en interaction forte dans le solide puisque le spectre I.R. est modifié.

Par contre le spectre Raman des solutions de $SiMo_9W_3$ n'est pas la somme des spectres Raman des deux acides $\alpha SiMo_{12}$ et αSiW_{12} ce qui montre qu'il s'agit bien d'un composé nouveau.

De plus, ces nouveaux ions XMo_9W_3 se placent bien dans la série des spectres réalisés de XMo_{12} à XW_{12} où l'on connait également les composés XMo_3W_9, XMo_2W_{10}, $XMoW_{11}$ (57).

D-3 : Comportement polarographique.

Les 3-tungsto-9-molybdosilicates (germanates - phosphates) sont remarquablement stables puisque les acides peuvent être extraits et cristallisés. Leur stabilité en milieu acide est analogue à celle des espèces $(XMo_{12}O_{40})^{4-}$. Ils peuvent être polarographiés et leur comportement est analogue de celui des ions XMo_{12}. Ainsi le polarogramme sur électrode de platine tournante présente trois vagues de 2 électrons dont les potentiels de 1/2 vague sont peu différents de ceux des composés XMo_{12} (fig. II-32).

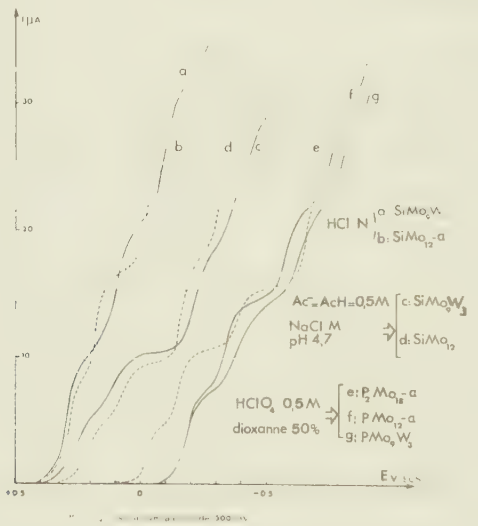


Fig. II-32 : Polarogrammes des espèces XMo_9W_3 comparés à ceux de α $SiMo_{12}$ - α PMo_{12}, P_2Mo_{18}.

C'est ce qui est résumé dans le tableau suivant :

milieu	espèce	E 1/2 en V			
		O ⟷ II		II ⟷ IV	IV ⟷ VI
HCl 1M	α$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$	+0,300V		+0,190V	+0,020V
	$(SiMo_9W_3O_{40})^{4-}$	+0,280V		+0,080	0,010
Ac^-/AcH=1 NaCl 1M pH 4,4	$(SiMo_9W_3O_{40})^{4-}$	+0,280	+0,120	-0,200	-0,370
	*α$(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$	+0,200	+0,060	-0,170	-0,310

* *La dégradation est lente à ce pH et les composés peuvent être polarographiés avant d'être totalement décomposés.*

milieu	espèce	O ⟷ II	II ⟷ IV	IV ⟷ VI
$ClCH_2COOH$ 1M $ClCH_2COO^-$ 1M pH 2,5	α $(GeMo_{12}O_{40})^{4-}$	+0,150	0,00	-0,170V
	$(GeMo_9W_3O_{40})^{4-}$	+0,200	-0,04	-0,220V

milieu	espèce	O⟷ II	II ⟷ IV	IV ⟷VI	VI⟷ X
$HClO_4$ 0,5M diox 50%	α $(P_2Mo_{18}O_{62})^{6-}$	+0,480	+0,370	+0,130	-0,150
	α $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$	+0,330	+0,180	-0,060	-0,230
	(*) $(PMo_9W_3O_{40})^{3-}$	+0,330	+0,120	-0,100	-0,260

(*) *Le polarogramme correspondant est celui du produit recristallisé · le polarogramme du produit primaire de la réaction entre PMo_9 (type II, où la suppression d'un molybdène affecte trois groupements différents, et trois tungstènes(VI) est intermédiaire entre celui-ci et celui de l'anion 2/18, ce qui semble indiquer le passage d'une série de type II à une série de type I (**).*

Les domaines de stabilité sont comparables, en pH, à ceux des anions 12 non substitués. Ainsi pour X = Si, les espèces se dégradent dès pH 4,4 ; cependant on n'observe pas le passage à la série 11, aux concentrations polarographiques. Une étude détaillée devrait permettre de montrer quel groupement est alors incomplet : W_3O_{13} ou Mo_3O_{13} ?

Qualitativement, la dégradation de l'ion $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ est plus rapide que celle de $(SiMo_9W_3O_{40})^{4-}$ à pH 4,7 et le rapport des constantes de vitesse est de l'ordre de 2 (fig. II-33).

(**) On rappelle que cette nomenclature, présentée chap. I-E-3, signifie que dans un cas la suppression de trois octaèdres affecte le même groupement (type I) et que dans le type II cette suppression affecte trois groupements différents.

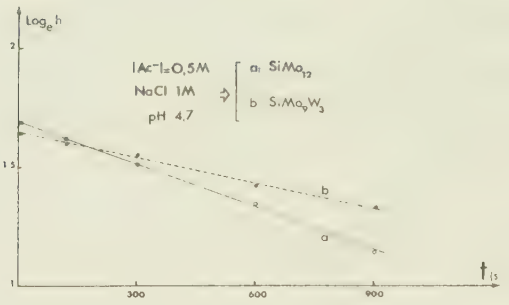


Fig. II-33 : Décomposition, à pH 4,7 de $SiMo_{12}$ et $SiMo_9W_3$

Ce comportement polarographique, analogue à celui des espèces XMo_{12}, permet d'envisager l'obtention de dérivés réduits.

D-4 : Réduction - Diagrammes potentiel - pH.

La réduction a été réalisée sur électrode de platine en milieu chlorhydrique 0,5M dans le cas du 3-tungsto-9-molybdosilicate. Suivie par polarographie et potentiométrie (fig. II-34), elle montre qu'on peut obtenir réversiblement des dérivés ayant fixé 2 puis 4 électrons en milieu acide ; le comportement de ces ions

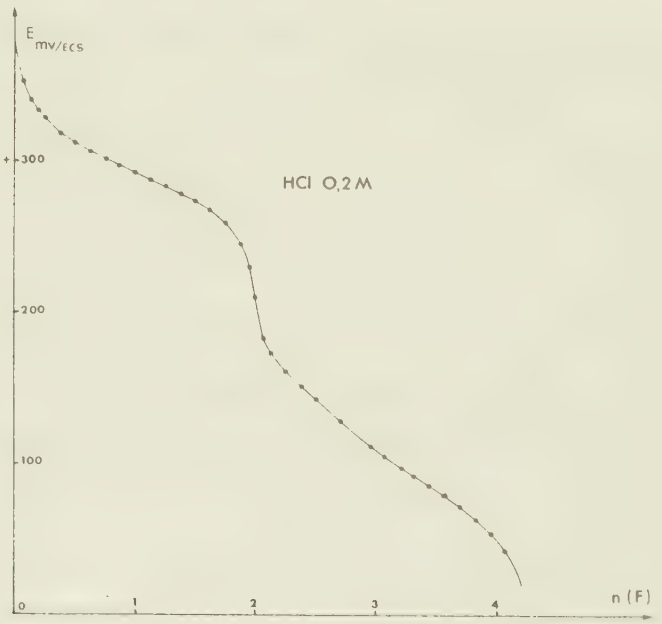


Fig. II-34 : Réduction de $SiMo_9W_3$

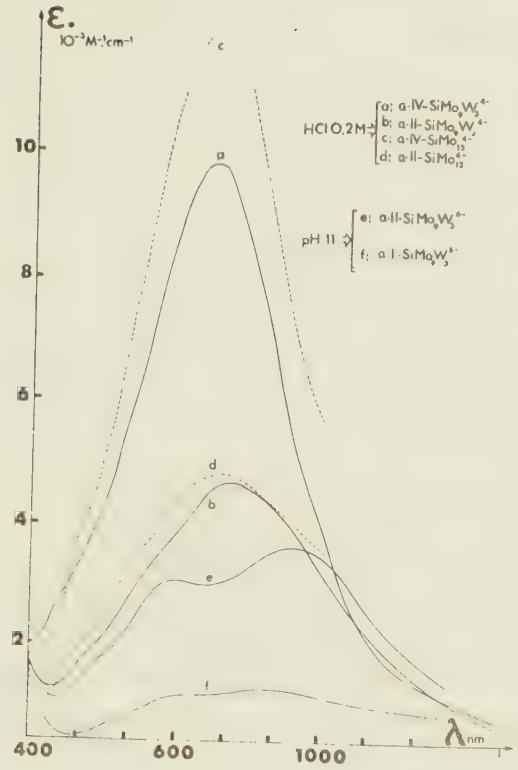


Fig II-35

Spectres des dérivés réduits de $SiMo_9W_3$.

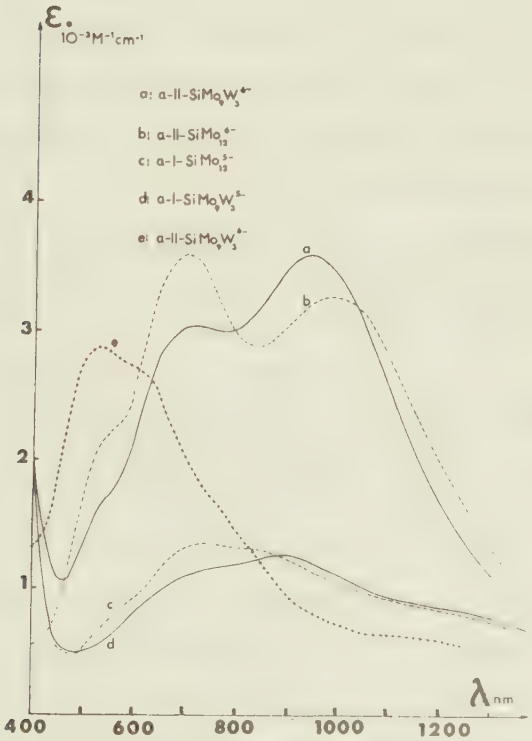


Fig II-36

mixtes tungsto molybdosiliciques est analogue de celui des ions 12 à structure de Keggin et l'étude de leur réduction n'a pas été entreprise systématiquement.

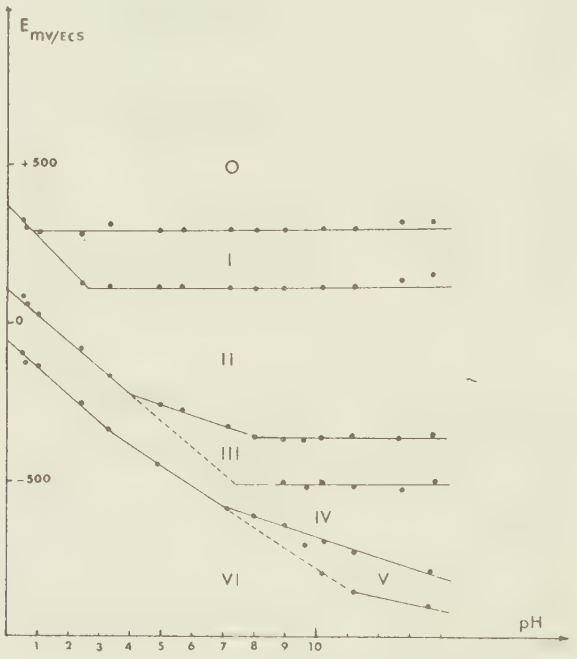


Fig. II-37 : Diagramme potentiel-pH pour $SiMo_9W_3$

L'obtention du dérivé réduit n = 4, stable dans un domaine de pH beaucoup plus étendu que l'espèce non réduite, permet de relever le polarogramme dans différents tampons (fig. II-38) et de tracer le diagramme potentiel - pH (fig. II-37). L'évolution des polarogrammes qui se traduit par un dédoublement des premières vagues, est analogue à celle de $SiMo_{12}$ dont la réduction a été étudiée d'une façon détaillée (19)(20).

Le spectre des différentes espèces réduites est représenté fig. (II-35, II-36) comparativement à celui des espèces réduites correspondantes de $SiMo_{12}$.

L'examen des spectres des dérivés réduits aux pH où les ions sont déprotonés permet de repérer les transitions électroniques entre atomes de molybdène d'un même groupement Mo_3O_{13}, entre atomes de molybdène de groupements différents et entre atomes de molybdène et de tungstène. Ces transitions peuvent être interprétées en termes de transfert d'intervalence (132) et permettent de conclure à la nature α de l'isomère préparé (fig. II-36).

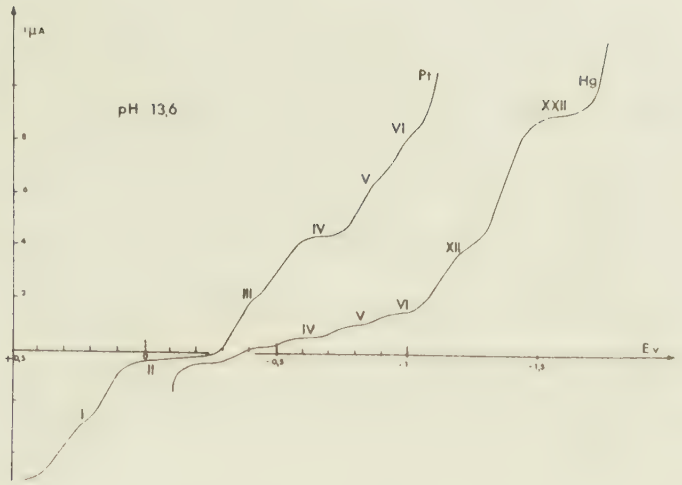


Fig. II-38 : Polarogrammes sur platine et sur mercure de $SiMo_9W_3$ à pH 13,6.

La réduction chimique par le chlorure stanneux donne lieu aux mêmes phénomènes que dans le cas des hétéro polyanions molybdiques comme le chapître suivant les décrira.

D-5 : Spectrophotométrie.

Les spectres des composés non réduits sont caractéristiques, et différents notamment de ceux des espèces α-XMo_{12} qui présentent un maximum plus ou moins prononcé entre 290 et 300 nm. Lorsqu'un groupement Mo_3O_{13} est remplacé par un groupement W_3O_{13}, ce maximum se déplace vers les courtes longueurs d'onde d'environ 10nm (λ_{max} = 285 nm) et devient moins intense (fig. II-39). Ce phénomène est général puisque dans le cas des espèces $(XW_9Mo_3O_{40})^{4-}$ le maximum correspondant à l'ion $(XW_{12}O_{40})^{4-}$, situé dans l'ultraviolet, se déplace peu vers le visible et devient également moins intense. La nature de ces évolutions de la bande de transfert de charge O ⟶ Mo ou O ⟶ W n'est pas clairement interprétée mais il semble que la symétrie joue un rôle prépondérant.

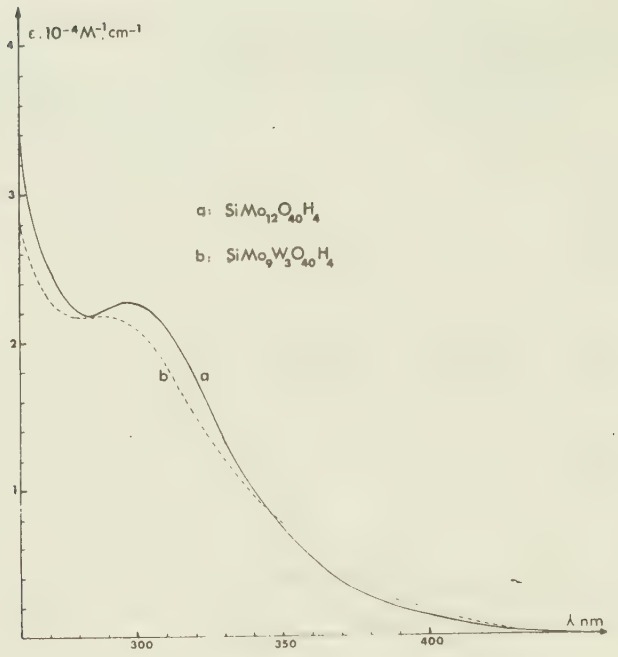


Fig. II-39 : Spectres de α-$SiMo_{12}$ et α-$SiMo_9W_3$

D-6 : 3-ferro (III)-9-molybdosilicate (germanate)

D'une manière similaire, nous avons pu préparer les sels d'ammonium, très peu solubles, des espèces 3-ferro (III)-9-molybdosilicate (germanate) ; une espèce analogue dans le cas de SiW_9 peut également être préparée (110). La quantité stoechiométrique d'une solution de nitrate ferrique 1M est versée sur le sel d'ammonium du composé XMo_9 qui se dissout. La solution obtenue est rouge intense (pH = 6) et laisse déposer rapidement un précipité brun qui est le sel d'ammonium du composé XMo_9Fe_3, peu soluble à froid mais soluble à chaud.

Le fer est dosé en tampon tartrate 0,25 M - soude 2 M ; le molybdène par polarographie en milieu chlorhydrique 5M après correction du fer estimé précédemment, car celui-ci est réductible dans ce milieu ; X est déterminé par spectrophotométrie de XMo_{12} après séparation du fer en milieu alcalin. Ceci conduit aux rapports :

$Mo_{/Fe} = 3,10$ $\quad Fe_{/Ge} = 2,8$ $\quad Mo_{/Ge} = 8,68$

$Mo_{/Fe} = 3,15$ $\quad Fe_{/Si} = 3$ $\quad Mo_{/Si} = 9,45$

Notons que dans le cas du germanium, un composé $(GeMo_8Fe_2O_{31})^{4-}$, jaune paille, avait été signalé par Lamache et Petit (96). Il apparait lors de la dégradation alcaline de l'espèce $(GeMo_{11}O_{40}HFe)^{6-}$, dont le sel de sodium est très peu soluble. Ce composé se formant dans la même zone de pH que celle utilisée pour la préparation de $GeMo_9Fe_3$, ce dernier est sans doute souillé par cette espèce.

La faible solubilité de ces nouvelles espèces et leur faible stabilité aux fortes dilutions, qui interdit notamment leur polarographie, n'a pas permis d'en faire une étude détaillée.

D-7 : Discussion structurale sur l'arrangement des composés XMo_9M_3

Le fait que les composés 3-métallo-9-molybdo silicates (germanates phosphates) dérivent des composés XMo_9 de type I par action directe, au pH convenable, de tungstate ou de fer (III), permet de supposer que l'on retrouve une structure 12 de type Keggin dans laquelle un groupement Mo_3O_{13} est remplacé par un groupement M_3O_{13} ($M = W^{VI}$ ou Fe^{III}). Ceci est à comparer au cas du tungstène qui forme également des polyanions constitués de tels motifs. Une preuve de l'existence de tels groupements est apportée par l'examen des spectres des dérivés réduits de composés analogues en série tungstique (XW_9Mo_3) où des transitions d'intervalence entre atomes de molybdène appartenant à un même groupement sont mis en évidence (32). Un critère de cette nature serait facilement applicable pour M = Fe(III) si le composé d'intervalence Fe(II)-Fe(III) où certains atomes de fer se trouvent à l'état d'oxydation II, existait ; nous n'avons pu l'obtenir, le molybdène se réduisant avant le fer(III), comme dans le cas des ions $(XMo_{11}O_{40}HFe)^{6-}$.

II-E : CONCLUSION

La préparation de nouveaux composés mixtes où M peut être aussi varié que Cr(III), Sn(IV), Fe(III), W(VI), Ce(III), Bi(III), Zr(IV) ..., illustre l'intérêt des ligands hétéropolyanioniques de type XMo_{11} et XMo_9.

Ces nouvelles espèces permettent d'aborder, qualitativement, et de proposer une interprétation des spectres électroniques des dérivés réduits en termes de transitions d'intervalence.

Par le biais de l'hydrolyse ménagée des espèces 3-tungsto-9-molybdosilicates, on peut espérer remplacer progressivement le molybdène par le tungstène et compléter les espèces manquantes dans la série $(XMo_{12-n}W_nO_{40})^{4-}$ de sorte que n prenne toutes les valeurs entières de 0 à 12. L'examen des spectres de vibration de ces composés permettrait peut-être alors de mettre en évidence d'éventuelles vibrations M - O (M = W(VI) ou Mo(VI)) et de conclure sur les attributions habituellement faites des spectres d'absorption infra-rouge.

Il s'agit là de composés de coordination d'un type nouveau, comme l'indique bien la coordinence inusuelle supputée pour Bi(III) dans les composés $X_2Mo_{22}M$. L'utilisation de nouvelles techniques comme la R.P.E., par exemple, et surtout la résolution des structures par diffraction des rayons "X" ou des neutrons devrait permettre de préciser la nature des liaisons et les particularités de tous ces composés.

Chapitre 3: Réduction chimique des 12-molybdo-silicates, germanates, phosphates par l'étain II, le titane III ou le chrome II.

L'utilisation des 12-molybdohétéropolyanions pour le dosage spectrophotométrique de nombreux éléments (Si, P, Ge, As...) a été proposée il y a longtemps (64 à 76). De nombreux travaux indiquent l'avantage d'utiliser les dérivés réduits, dits "céruléomolybdiques", car ils sont fortement absorbants ($\varepsilon=10^4 M^{-1} cm^{-1}$) dans le visible ; ceci accroît en effet énormément la sensibilité de la méthode. De nombreux agents chimiques ont été employés pour la réduction et plus particulièrement le chlorure stanneux, réactif courant. Un travail ancien de Strickland (77) sur l'acide 12-molybdosilicique signale l'existence de deux isomères α et β différenciables par leurs produits de réduction. Ainsi le chlorure stanneux réduit l'acide α en deux composés :

- le premier, après fixation rapide de 4 électrons est bleu vert.
- le second, après réduction lente par 5 électrons, est bleu roi.

L'acide β est réduit en composé bleu-roi après fixation rapide de 4 électrons. Les spectres de ces dérivés sont très différents. De nombreux auteurs (78 à 85) ont repris, depuis, les études de Strickland en utilisant, éventuellement, d'autres réducteurs. Tous reconnaissent le comportement différent des acides α et β vis-à-vis d'un même agent de réduction et la spécificité de chaque réducteur

lors de l'action sur une même forme, les différences étant cependant plus faibles pour l'acide β. Le réducteur signalé comme étant le plus spécifique estle chlorure stanneux. Récemment Kollar et Plichon (86) ont tenté l'étude en milieu non-aqueux en comparant la réduction électrochimique et l'utilisation de divers amalgames, sans pouvoir conclure.

Le travail systématique de Massart sur la réduction des acides 12-molybdosiliciques α et β a permis d'en préciser les mécanismes (19 à 22). En particulier, la réduction électrolytique, permet d'obtenir les acides réduits à 4 et 5 électrons, dérivés qui ne sont pas ceux indiqués par Strickland. Une partie de ces résultats est résumée dans l'avant-propos de cette thèse : ainsi les caractéristiques polarographiques des deux isomères sont présentées sous forme de diagramme potentiel-pH, pour les trois premières vagues.

Ces résultats nous ont conduit à reconsidérer l'action spécifique du chlorure stanneux.

Par commodité les dérivés des acides molybdosiliciques seront notés par un chiffre romain, traduisant le degré de réduction, indicé de la lettre α ou β précisant la nature de l'isomère. Les polarogrammes sont relevés sur électrode de platine tournante en milieu acide chlorhydrique molaire, ce qui permet d'identifier plus commodément les espèces.

III-A : REDUCTION DES ACIDES 12-MOLYBDOSILICIQUES PAR $SnCl_2$

A-1 : Etude préliminaire de la réduction de l'isomère α, détermination des conditions expérimentales.

Les études potentiométriques réalisées par Strickland (77) puis Hauden (78) s'accordent pour situer un premier saut de potentiel vers 300mV, assez peu reproductible, correspondant à la fixation de 4 électrons. Il est suivi d'un second saut, moins net, pour lequel les potentiels sont instables.

L'acide α-12-molybdosilicique (O_α) est facilement identifiable par polarographie et ses dérivés de réduction possédent des spectres d'absorption électronique caractéristiques ; c'est pourquoi nous avons préféré suivre la réduction par spectrophotométrie et polarographie.

1-a : mode opératoire

1ml d'acide O_α ($|Si| = 0,31M$) est titré par des quantités croissantes de chlorure stanneux ($|SnCl_2| = 0,92M$ - $HCl = 2M$). Le volume est ajusté à 50ml et la concentration finale en ions H_3O^+ est maintenue égale à 0,5 M par addition d'acide chlorhydrique compte tenu de l'acidité introduite par le chlorure stanneux. Les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'azote ou d'argon pour se prémunir des oxydations éventuelles. Les solutions sont abandonnées pendant 24h jusqu'à l'équilibre ; leur absorbance est alors mesurée à 720nm et le polarogramme enregistré.

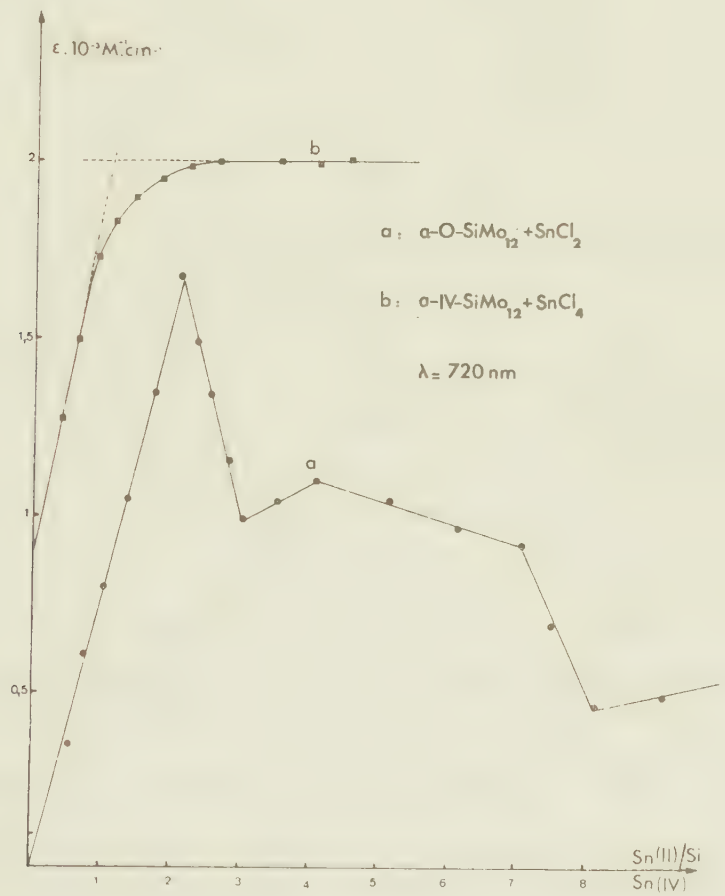


Fig. III-1 : Titrage de $\alpha SiMo_{12}O_{40}H_4$ par $SnCl_2$ ou $SnCl_4$

1-b : résultats

En solution aqueuse, l'action du chlorure stanneux sur l'acide O_α conduit à un dérivé réduit de couleur bleu-vert dont le spectre en solution évolue dans le temps. A l'équilibre, la variation d'absorbance en fonction de la quantité de chlorure stanneux ajoutée est linéaire jusqu'à 4 éq. de réducteur par mole d'acide, valeur pour laquelle on observe une cassure. Au delà de cette quantité de réducteur l'interprétation est difficile (Fig. III-1-a) car des précipités apparaissent dans les solutions. Ceci avait déjà été observé par Hauden. Le composé obtenu en solution, bien que correspondant à une réduction par 4 électrons, présente un spectre différent de celui de l'acide IV_α (Fig. III-2-b) : composé fortement absorbant dont le maximum d'absorption correspond à 735nm.

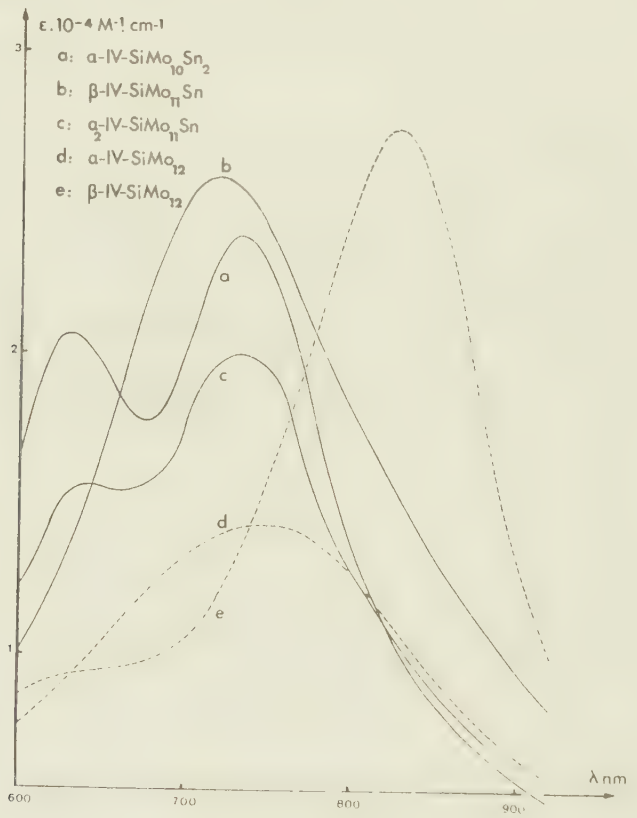


Fig. III-2 : Spectres des stannomolybdosilicates

Cette différence se retrouve dans l'étude polarographique, alors que le polarogramme de IV_α se déduit de celui de O_α par une simple translation dans la région anodique, le polarogramme du dérivé réduit par le chlorure stanneux présente deux vagues anodiques plus positives et une vague catodique plus négative

que celles du précédent, correspondant aux étapes d'oxydo-réduction II ⟶ O (+0,72V), IV ⟶ II (+0,52V), IV ⟶ VI (-0,1V) fig. III-3c

Pour des quantités supérieures d'agent réducteur, les polarogrammes deviennent confus.

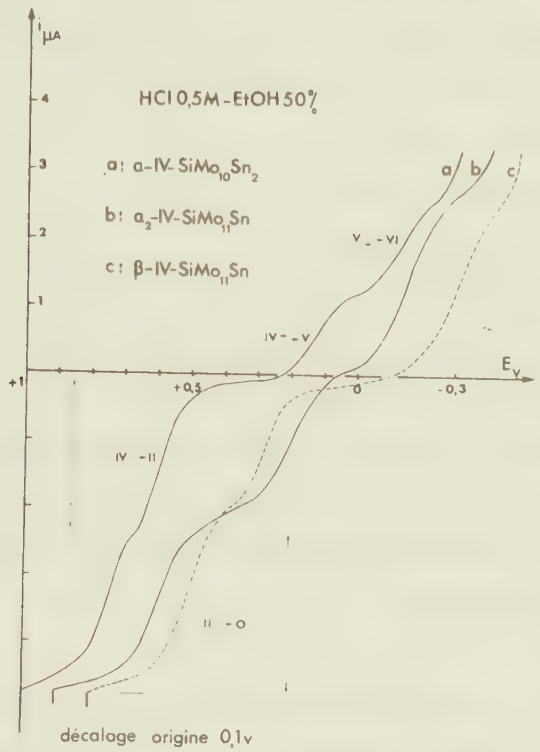


Fig. III-3 : Polarogrammes des composés stanno (IV) molybdosiliciques.

Le spécificité du rôle de l'étain est ainsi clairement mise en évidence et l'on retrouve les résultats antérieurs (réduction au stade 4 électrons) complétés du fait que le dérivé obtenu n'est plus un 12-molybdosilicate réduit.

Notons que pour les rapports Sn^{2+}/O_α < 2 les solutions se comportent comme un mélange d'acide O_α et du composé bleu, et que n'apparaît pas de composé intermédiaire correspondant à un réduit à 2 électrons (rapport $SnCl_2/O_\alpha$ = 1).

A-2 : Action du chlorure stannique sur l'acide IV_α

L'action particulière du chlorure stanneux étant ainsi établie, il importe de déterminer à quel niveau elle se situe. En effet les recherches antérieures, récentes à l'époque où ce travail

a été entrepris (87 à 89 et 14) ont montré que, dans la structure des hétéropolyanions, un ou plusieurs atomes de molybdène ou de tungstène peuvent être remplacés par un élément de rayon voisin susceptible d'adopter la même coordinence. Les résultats du chap. II ont notamment montré que l'étain (IV) est un de ces éléments. Il était logique de supposer que, dans la réaction de Strickland, le chlorure stanneux peut avoir une double action :

- réduire certains atomes de molybdène de l'état VI à l'état V
- remplacer certains atomes de molybdène (VI) par de l'étain (IV)

Pour le vérifier, nous avons fait agir le chlorure stannique sur IV_α obtenu préalablement par réduction électrolytique. Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment et l'état d'équilibre des solutions est atteint au bout de 36h. L'absorbance des solutions, mesurée à 720nm, présente une cassure peu nette pour un rapport Sn(IV) / IV_α = 1 (fig. III-1-b). Le spectre et le polarogramme de la solution correspondant à ce rapport sont analogues à ceux de la solution d'acide O_α réduit par 2 moles de chlorure stanneux.

La spécificité de l'action du chlorure stanneux sur O_α est donc certainement due à une réaction de formation de complexe entre les produits de la réaction. Le dérivé stanno-molybdosilicate correspondant sera noté, par commodité, β-IV-$SiMo_{11}Sn$ pour indiquer qu'il dérive du composé réduit à 4 électrons de l'acide O_α par action de l'étain ; l'indice β sera justifié plus loin (il s'agit du composé qui avait été primitivement noté B dans nos articles antérieurs (90)).

A-3 : Etude de la formation du complexe β-IV-$SiMo_{11}Sn$

3-a : solution aqueuse

L'obtention du composé β-IV-$SiMo_{11}Sn$ n'est pas instantanée. En effet la réduction d'une mole d'acide O_α par 2 moles de chlorure stanneux suivie à 0°C, immédiatement après introduction du réducteur montre que le spectre n'est pas celui de β-IV-$SiMo_{11}Sn$ (500nm < λ < 800nm). Il présente un maximum peu prononcé pour 650nm et un,plus important, pour 740nm (fig. III-2-a). Le polarogramme initial (fig. II-3a) présente deux vagues anodiques,

très positives, de deux électrons (+0,78V, +0,65V) et deux vagues cathodiques de un électron (+0,15V - 0V). La réaction est quantitative ; le polarogramme de O_α a complètement disparu et celui de IV_α n'apparait à aucun moment. Polarogramme et spectre évoluent avec le temps, même à 0°C, vers ceux du composé β-IV-$SiMo_{11}Sn$ mis en évidence précédemment. L'évolution est terminée en 20h (à température ambiante).

3-b : milieu eau - dioxanne 50%

Une étude systématique en milieu hydroorganique montre que la réaction d'apparition de β-IV-$SiMo_{11}Sn$ est considérablement ralentie dans un mélange de 50% d'eau et de 50% de dioxanne. Le spectre et le polarogramme n'évoluent pas pendant plusieurs semaines. Ce spectre initial est simplement légèrement modifié par effet de solvant puisque les deux maxima apparaissent à 630nm et 730nm au lieu de 650nm et 740nm. L'existence de ce composé primaire, qui sera noté par commodité α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, antérieurement appelé A (90) et dont on verra qu'il est bisubstitué, peut être vérifiée de la même façon qu'au ϕ A-2, par action de 2 moles de chlorure stannique sur 1 mole d'acide IV_α en milieu HCl 0,5M - diox 50%. Dans ces conditions la réaction est lente et peut être aisément suivie par spectrophotométrie et polarographie. Le spectre électronique des composés est analogue à celui observé en solution aqueuse bien que, déplacé vers l'ultra-violet d'environ 30 à 40nm.

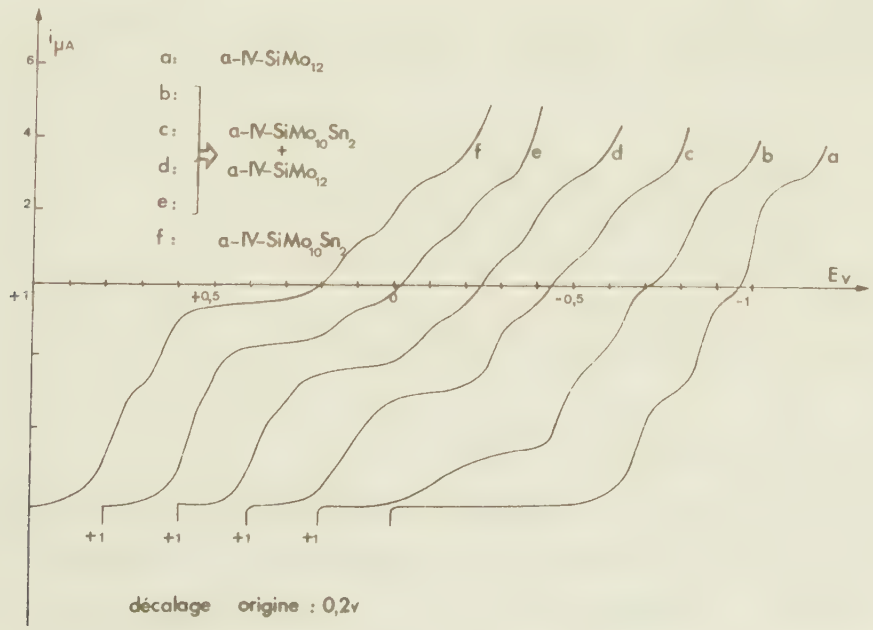


Fig. III-4 : Réaction IV_α + $SnCl_4$ suivie par polarographie

Les polarogrammes relevés aux temps t = 0, 20mn, 15h, 48h, 90h, montrent la disparition progressive des vagues de IV_α et l'apparition concomitante des vagues anodiques (0,78V + 0,65V) et cathodiques (0,15V et 0V) caractéristiques de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ (fig. III-4). Le spectre initial de l'acide IV_α se modifie avec apparition de deux bandes d'absorption à 630nm et 730nm et un point isobestique vers 805nm (fig. III-5). Aucun complexe intermédiaire n'est mis en évidence.

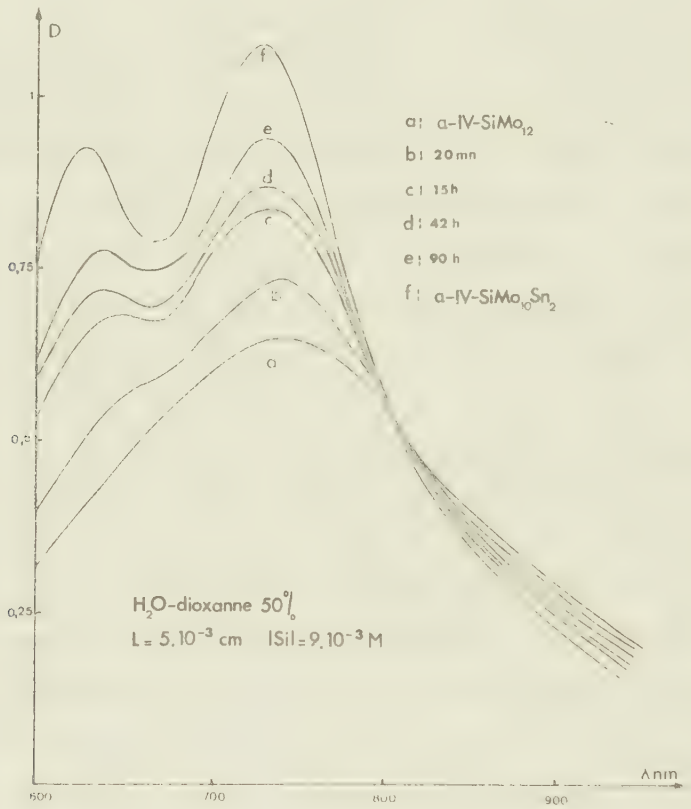


Fig. III-5 : réaction IV_α + $SnCl_4$ suivie par spectrophotométrie.

A-4 : Préparation et analyse de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$

4-a : préparation

Une mole d'acide α-12-molybdosilicique est réduite par deux moles de chlorure stanneux en milieu eau - dioxanne. L'acidité de la solution correspond à 0,5 M en acide chlorhydrique et la concentration en silicium est égale à $2,5.10^{-2}$M. Le dérivé α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ est obtenu quantitativement, instantanément, comme

on peut s'en assurer par polarographie et spectrophotométrie.

La précipitation de l'acide correspondant, obtenue en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide perchlorique, selon la méthode décrite par Massart dans le cas des dérivés II_α, IV_α ou IV_β (20 et 21), ne conduit, dans les meilleures conditions ($HClO_4$ = 3M) qu'à un mélange des acides IV_α et α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ en raison de la destruction partielle du complexe. Si l'acidité est supérieure, ou la concentration en chlorure importante, α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ est entièrement décomposé et IV_α précipite pur. Seul un sel de tétraméthylammonium, peu soluble, a été isolé. Sa mise en solution nécessite le retour à la forme acide. Pour ce faire, le sel de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ est agité, sous atmosphère d'argon, avec un excès de résine Dowex (50 W - X8) sous forme acide en milieu eau-dioxanne 50%. Le dioxanne doit préalablement être distillé sur sodium pour éliminer les peroxydes, et être conservé sous argon. Après distillation du sel, la résine est séparée par filtration sous azote ; un contrôle polarographique et spectrophotométrique permet de s'assurer que la solution contient uniquement α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$.

4-b : analyse

Le degré de réduction est déterminé par manganimétrie après attaque de l'échantillon en milieu sulfurique 6N. Molybdène et étain sont dosés selon la méthode indiquée au chap. (II-Be). Le silicium est dosé par spectrophotométrie de l'acide α-12-molybdosilicique. Le titre du cation tétraméthylammonium est estimé par détermination simultanée du carbone et de l'azote présents dans l'échantillon. Pour 1g de sel on trouve :

$|Mo|_T = 4{,}23\ 10^{-3}$ mole $|Si| = 3{,}98\ 10^{-4}$ mole $|C| = 8{,}30\ 10^{-3}$ mole

$|Mo(V)| = 1{,}79\ 10^{-3}$ mole $|Sn| = 8{,}50\ 10^{-4}$ mole $|N| = 2{,}57\ 10^{-3}$ mole

ce qui conduit à une formule du type :

$$\left[Si \begin{matrix} Mo(VI)_6 \\ Mo(V)_4 \end{matrix} Sn_2 \; O_{37} \right] \left[(CH_3)_4N \right]_6$$

α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ est un composé disubstitué réduit par 4 électrons.

4-c : vérification de la charge, courbe de titrage par OH^-

α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ est mis en solution dioxanne-eau à 50% par échange sur résine ; le titre est estimé par manganimétrie. La solution est alors titrée par OH^- ; la courbe protométrique présente un premier point équivalent pour 6 OH^- par atome de silicium (pH = 4) suivi de deux autres à 7,6 et 8,7 OH^- par silicium pour lesquels les pH sont instables (fig. III-6) ; au delà les pH redeviennent stables.

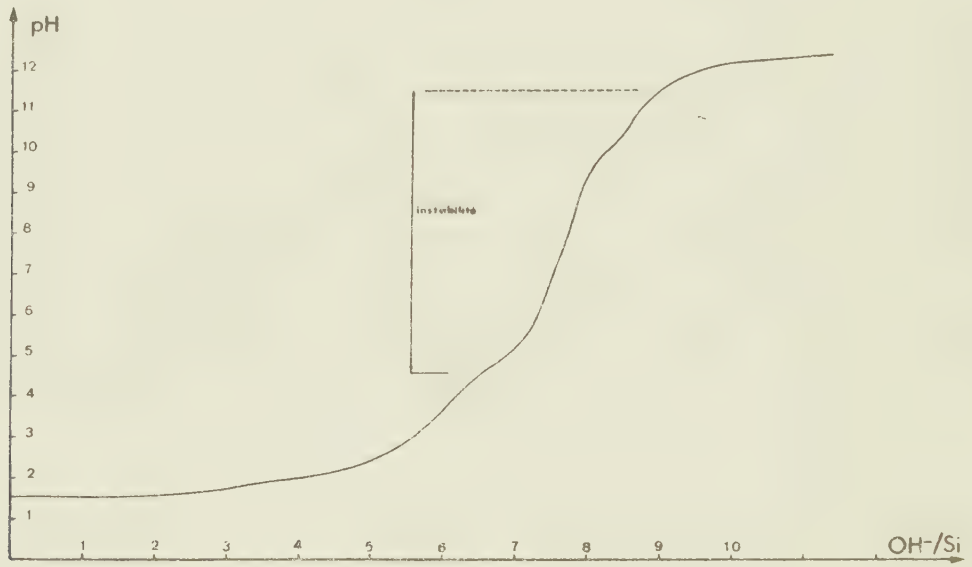


Fig. III-6 : titrage de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ par NaOH.

Le composé possède 6 acidités fortes ; les autres points équivalents ne peuvent être interprétés en raison de l'évolution rapide à ces pH. Un controle polarographique montre que cette évolution conduit au composé β-IV-$SiMo_{11}Sn$.

A-5 : Evolution du distanno décamolybdosilicate réduit, α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ en solution aqueuse.

L'étude précédente a montré que la réduction chimique de l'acide O_α par le chlorure stanneux conduit au composé α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ instable en solution aqueuse. L'acide 2-stanno-10-molybdosilicique étant obtenu en milieu eau-dioxanne, il est intéressant de suivre son évolution en solution aqueuse pour préciser les observations du paragraphe A-3.

- 5ml d'une solution d'acide α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ en eau-dioxanne 50% sont introduits dans 50ml d'acide chlorhydrique 0,5 M, |Si| =4,74.10⁻⁴ M. L'évolution est suivie par spectrophotométrie et polarographie.

On peut distinguer trois étapes.

- La première étape demande environ 9h à 22°C : Les courbes spectrophotométriques passent par deux points isobestiques à 550nm et 780nm (fig. II-8) sans tendre vers le spectre du composé β-IV-$SiMo_{11}Sn$ précédemment décrit. Sur le polarogramme, la vague anodique IV ⟶ II de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ à +0,66V disparaît progressivement au profit d'une nouvelle vague anodique IV ⟶ II moins positive à +0,32V. En partie cathodique, les vagues IV ⟵⟶ V et V ⟵⟶ VI de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ de potentiels respectifs +0,18 V et 0 V laissent place à une vague de deux électrons IV ⟵⟶ VI à 0V (fig. III-7, a, b, c, d).

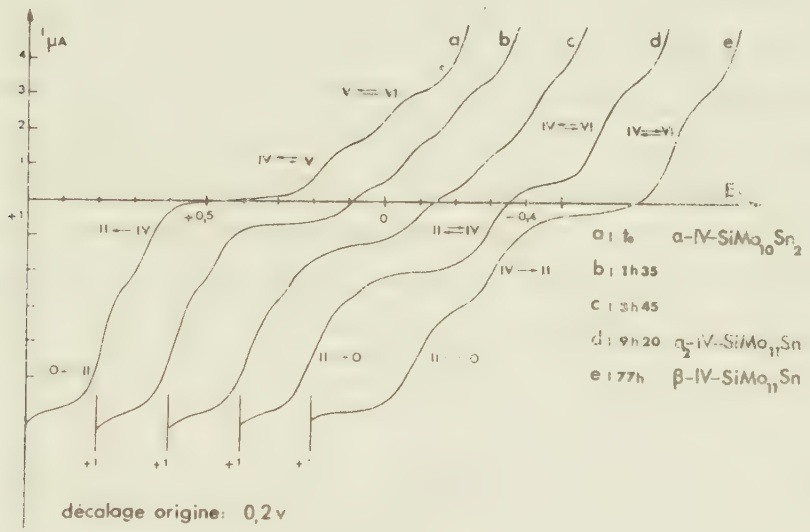


Fig. III-7 : évolution du polarogramme d'une solution de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ dans HCl 0,5 M

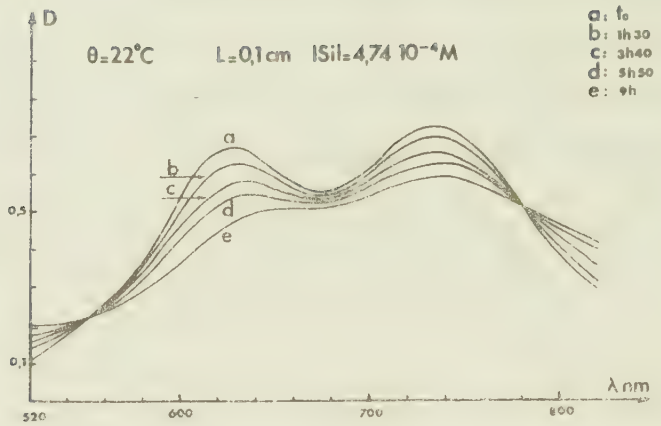


Fig. III-8 : évolution du spectre d'une solution de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ en HCl 0,5 M

- Après 9h commence la seconde étape : les spectres s'écartent des points isobestiques et tendent vers le spectre de β-IV-$SiMo_{11}Sn$. Cette transformation, beaucoup plus lente que la précédente, est accompagnée d'une nouvelle évolution du polarogramme (fig. II-7e). Les vagues de β-IV-$SiMo_{11}Sn$ (+0,72V et +0,52V) apparaissent progressivement. Au bout de 77h l'évolution n'est pas encore terminée. Pour accélérer la réaction, une solution de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ ($|Si| = 6,74.10^{-4}M$) est portée à 55°C. La première étape est alors terminée au bout de 30mn ; les courbes spectrophotométriques suivantes passent alors par deux points isobestiques (630nm et 840nm) jusqu'à l'obtention du spectre de β-IV-$SiMo_{11}Sn$ (fig. III-9).

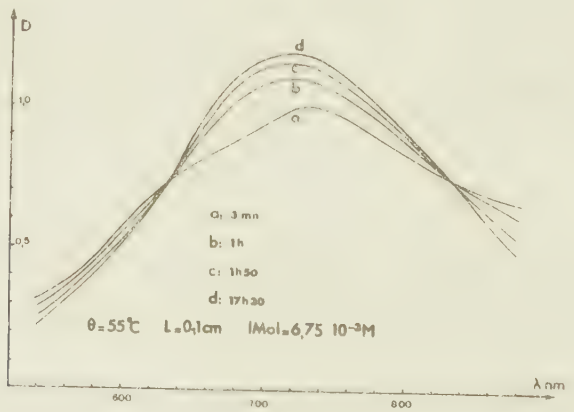


Fig. III-9 : Seconde étape de l'évolution de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ en HCl 0,5 M

- La troisième étape est très lente à 55°C : β-IV-$SiMo_{11}Sn$ évolue vers le composé réduit à 4 électrons de l'acide β 12-molybdosilicique (IV_β)*. A 70°C l'évolution est terminée en quelques heures. On vérifie, parallèlement que dans les mêmes conditions de température l'acide IV_α s'isomérise également en IV_β au bout de trois jours.

La cinétique est très sensible au pH ; ainsi à pH = 3 les phénomènes sont accélérés et les trois étapes interférent.

En résumé, en milieu chlorhydrique 0,5M la transformation α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ ⟶ β-IV-$SiMo_{11}Sn$ se fait par l'intermédiaire d'une nouvelle espèce, que l'on notera α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$, noté anciennement X. L'évolution s'accompagne de la précipitation d'acide stannique. Le terme ultime de l'évolution est l'isomère IV_β ; ceci est à rapprocher du fait que, lors de la réduction électrolytique des 1-métallo(II)-11-molybdosilicates, les dérivés réduits à 4 électrons correspondant, ne se forment jamais quantitativement et qu'apparaît en cours d'électrolyse le réduit IV_β (91).

L'isomérisation IV_α ⟶ IV_β, déjà connue pour les 12-molybdogermanates, phosphate et arséniate qui n'avait pas encore été mise en évidence avec Si est un phénomène général ; son inobservation dans le cas de Si était due à des facteurs cinétiques.

A-6 : Estimation de la composition de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$

La précipitation d'acide stannique lors de la transformation α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ ⟶ α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ ⟶ β-IV-$SiMo_{11}Sn$ laisse supposer que α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ ne renferment plus qu'un atome Sn. De plus, l'étude préliminaire (A-2) tend vers la même conclusion en ce qui concerne β-IV-$SiMo_{11}Sn$. On peut le vérifier en faisant réagir mole à mole une solution de chlorure stanneux et une solution d'acide II_α, en acide chlorhydrique 0,5 M. Comme le montre le polarogramme, le potentiel REDOX du couple $II_\alpha \rightleftharpoons IV_\alpha$ est +0,20V dans ce milieu ; celui du couple Sn(IV) ⟷ Sn(II) de -0,146V. L'acide II_α est réduit par Sn(II) et le composé β-IV-$SiMo_{11}Sn$ se forme rapidement et quantitativement. En milieu H_2O-dioxanne 50%

---

* *IV_β est facilement identifié par son spectre et son polarogramme (21).*

la transformation α_2-IV-$SiMo_{11}Sn \longrightarrow$ β-IV-$SiMo_{11}Sn$ est très ralentie et α_2 est obtenu quasiment pur. Ceci est un indice supplémentaire pour considérer α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ comme des dérivés monosubstitués. Nous avons d'ailleurs signalé (chap. III-B-6) que α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ peut être identifié au produit d'évolution du 1-stanno (IV)-11-molybdosilicate réduit à 4 électrons car le spectre et le polarogramme sont identiques.

L'analyse d'un sel de potassium de β-IV-$SiMo_{11}Sn$ obtenu par précipitation après addition de potasse jusqu'à pH 9, confirme ces résultats(x). Pour 1g de sel, on trouve :

$|Mo|_T = 3,36.10^{-3}$ mole $\quad |Mo^V| = 1,4.10^{-3}$ mole $\quad |Sn| = 3,1.10^{-4}$ mole

$|Si| = 3,02.10^{-4}$ mole.

A-7 : Comportement polarographique et oxydo-réduction des composés α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$, β-IV-$SiMo_{11}Sn$.

Ces composés présentent des vagues anodiques très positives. Leurs caractéristiques comparées à celles des acides IV_α et IV_β, en acide chlorhydrique molaire sont résumées ci-dessous :

	Vague II $\longrightarrow$ O	IV $\longrightarrow$ II	IV $\longrightarrow$ VI (éventuellement dédoublé
α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$	+0,78V (i)	+0,65V (i)	+0,18V, 0V (r)
α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$	+0,78V (i)	+0,32V (r)	0V (r)
β-IV-$SiMo_{11}Sn$	+0,72V (i)	+0,52V (i?)	-0,1V (r)
IV_α	+0,32V (r)	+0,20V (r)	-0,03V (r)
IV_β	+0,46V (r)	+0,36V (r)	-0,10V (r)

i) vague irréversible r) phénomène réversible.

Les vagues anodiques sont très sensibles aux effets du milieu, à la nature du sel de fond notamment.

---

x *Ce complexe peut être obtenu par réaction d'une mole d'étain métallique avec une mole d'acide $\alpha SiMo_{12}$.*

7-a : oxydation complète.

La présence de vagues anodiques suggère l'existence de composés non réduits dérivant de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$, β-IV-$SiMo_{11}Sn$. L'oxydation chimique par le permanganate, le brome ou les nitrates est complète et rapide en solution aqueuse, ou en milieu eau-dioxanne 50%. Elle conduit instantanément à l'acide α 12-molybdosilicique, identifié par polarographie. Ceci est en accord avec les observations antérieures de Strickland et Hauden (77, 78). Les complexes stannomolybdosiliciques ne sont pas stables si tout le molybdène est à l'état VI.

7-b : oxydation ménagée.

Les complexes non réduits n'ayant pas été mis en évidence, l'existence de dérivés réduits au stade II reste cependant envisageable. L'oxydation progressive par le permanganate de potassium suivie par polarographie et spectrophotométrie montre que les vagues anodiques des complexes α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ ne passent jamais en région catodique. Elles diminuent proportionnellement à la quantité d'oxydant ajoutée, tandis qu'apparaissent les vagues de l'acide O_α (Fig. III-10).

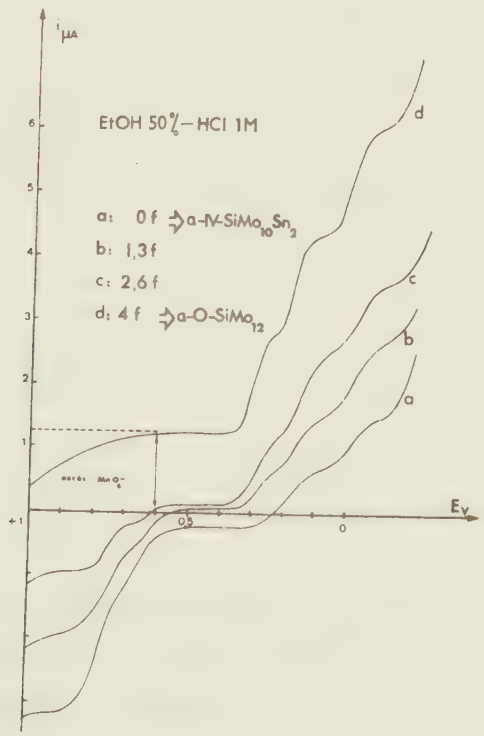


Fig. III-10 - Oxydation de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$

Le spectre initial, qui est celui du composé α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ ou β-IV-$SiMo_{11}Sn$ n'est pas modifié mais l'absorbance décroît proportionnellement à la quantité d'oxydant ce qui montre l'inexistence d'un intermédiaire de réduction (fig. III-11). Pour vérification, un mélange équimolaire d'une solution d'acide O_α et du complexe di (ou mono) substitué a pour résultat une simple dilution de celui-ci. Par contre, dans le cas du complexe α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$, l'oxydation au stade 2 électrons est possible et conduit au dérivé

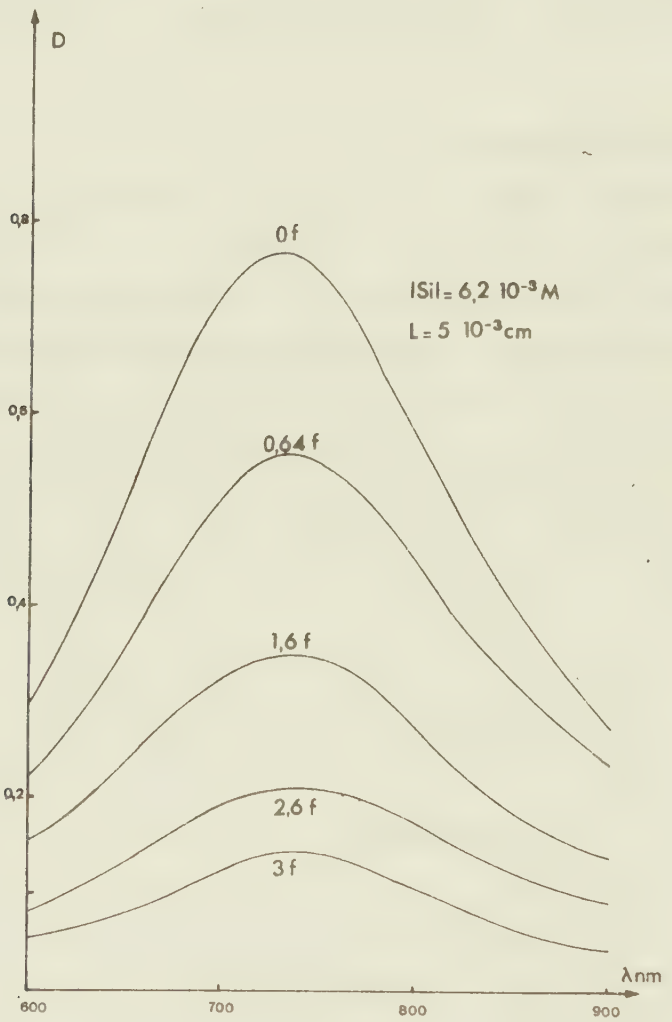


Fig. III-11 : Oxydation de β-IV-$SiMo_{11}Sn$

α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ comme le montre le passage de la vague (+0,32V) correspondante en région catodique. Ceci est remarquable puisque la réduction de l'acide O_α par le chlorure stanneux conduit, quel que soit le rapport initial inférieur à deux, à un mélange de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ et de O_α sans composé intermédiaire (cf. A-1).

Ainsi les vagues d'oxydation des complexes α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ sont irréversibles ; par contre la vague la plus positive du complexe α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ est irréversible, l'autre (+0,32V) est réversible (cf. tableau A-7).

L'introduction de 4 électrons dans la structure semble un facteur déterminant de la stabilité des complexes stannomolybdosilicates.

7-c : polarographie à balayage linéaire de potentiel.

Ces résultats sont confirmés par l'utilisation d'un balayage linéaire de potentiel sur électrode stationnaire en carbone poli. Ainsi dans le cas de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ un balayage de 0,02 V/s montre que les vagues IV ⟶ II (+0,32V) et IV ⟶ VI (0V) sont réversibles, même avec arrêt de 5 secondes aux paliers correspondants (fig. III-12b) ; par contre la vague II ⟶ 0 (+0,78V) est irréversible même sans arrêt, en effet au retour apparait une vague catodique supplémentaire et les vagues II ⟶ IV et IV ⟶ VI ont cru notablement. Ceci peut être interprété comme l'apparition rapide de O_α (Fig. III-12-a).

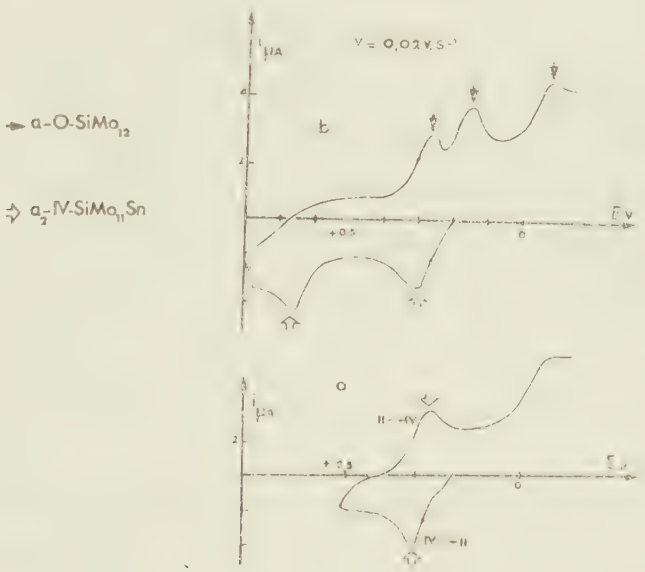


Fig. III-12 : Voltamétrie cyclique de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ en HCl M

Un arrêt de 5s illustre cette évolution. L'oxydation et la décomposition sont, dans cette échelle de temps, simultanées.

Ceci est à rapprocher de la simultanéité des réactions de réduction et de complexation dans la réaction O_α + Sn(II).

La même observation peut être réalisée avec α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ ou β-IV-$SiMo_{11}Sn$. Dans ce cas les vagues catodiques monoélectroniques IV $\rightleftharpoons$ V à 0,18V et V $\rightleftharpoons$ VI à 0V sont réversibles tandis que les vagues anodiques IV $\longrightarrow$ II à 0,65V et II $\longrightarrow$ O à 0,78V sont irréversibles (fig. III-13 a et c). Les vagues de O_α apparaissent dès le balayage retour. L'évolution des produits de réduction de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ est rapide car un arrêt de 15s sur la vague V $\rightleftharpoons$ VI montre un début de transformation se traduisant par l'apparition en balayage retour de vagues d'acides α 12-molybdosilicique (fig. III-23-b). Ceci confirme l'observation faite plus loin (7-d) lors de la réduction électrolytique de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$.

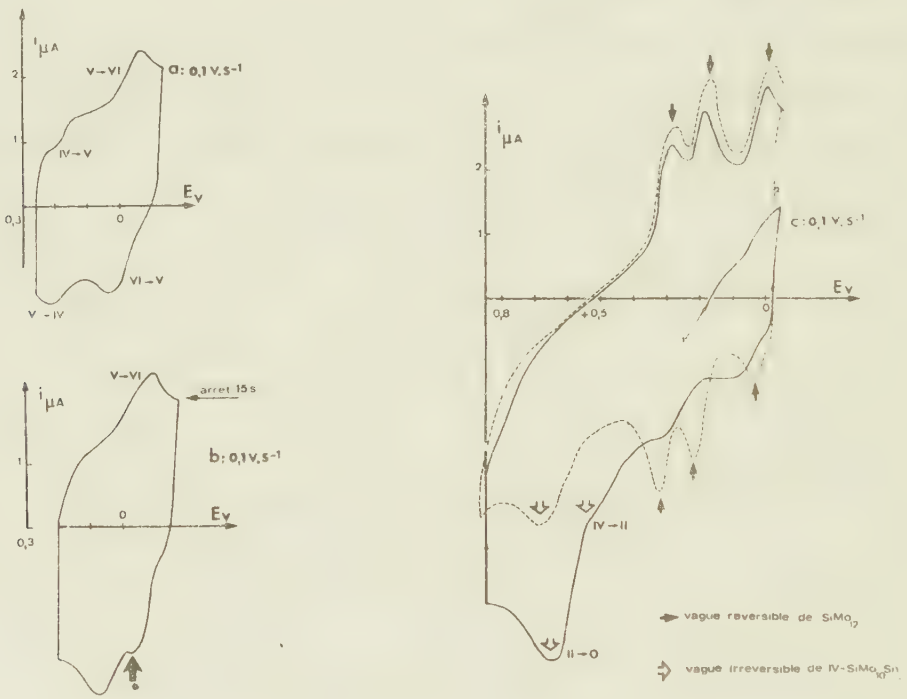


Fig. III-13 : Voltamétrie cyclique de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$

7-d : réduction.

Le polarogramme des composés présentant des vagues catodiques réversibles en voltamétrie cyclique, suggère la possibilité d'obtention de dérivés réduits à un stade plus élevé. L'électrolyse, à potentiel controlé, du composé α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ au potentiel de la vague IV $\longrightarrow$ V (ou V $\longrightarrow$ VI), dans un mélange 50-50 de dioxanne et d'acide chlorhydrique 1M, ne permet cependant pas d'obtenir les dérivés correspondants. La courbe E = f(n) ne pré-

sente pas de saut de potentiel. Le polarogramme évolue : la vague IV ⟶ V ne passe que partiellement en région anodique et le composé se détruit partiellement en VI_α (Fig. 14).

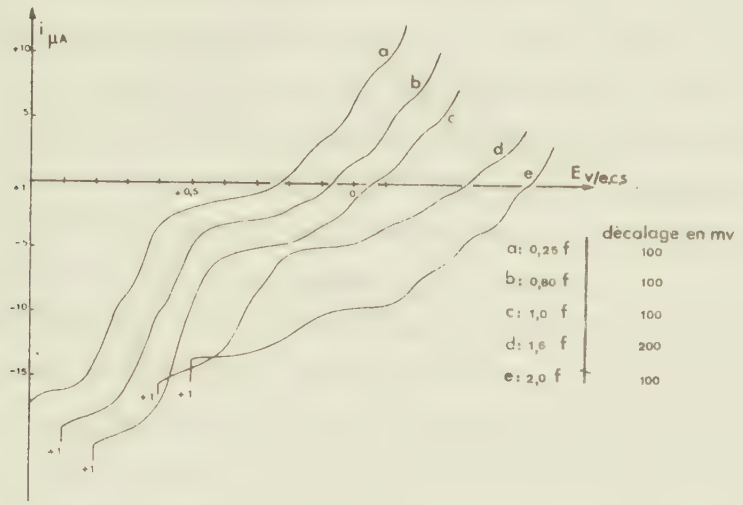


Fig. II-14 : Réduction de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$

La réduction, de même que la polarographie, de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ n'ont pu être réalisés dans d'autres milieux, notamment de pH plus élevés, car nous avons vu, lors du titrage de l'acide, que l'évolution est très rapide en solution aqueuse lorsque le pH croît. Ceci a été vérifié également pour le complexe β-IV-$SiMo_{11}Sn$ qui se décompose en ion IV_α au dessus de pH 4. Une observation similaire avait été faite dans le cas du 1-stanno (IV) molybdosilicate, noté α_1-IV-$SiMo_{11}Sn$, puisqu'en tampon acétique la réduction électrolytique ne conduisait pas aux dérivés réduits correspondants.

A-8 : Etude par spectrométrie "Mossbauer".

Le caractère particulier des vagues anodiques très positives et irréversibles des composés α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ et l'inexistence des composés oxydés correspondants introduit un doute quant à la nature de l'état d'oxydation de l'étain dans ces composés. Ce doute n'est que partiellement dissipé lorsque l'on considère que la réaction de l'étain (IV) sur le dérivé IV_α permet d'obtenir directement α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$. En effet,

la localisation des électrons introduits dans la structure reste incertaine : ces électrons peuvent être fixés sur les atomes de molybdène de groupements Mo_3O_{13} ne renfermant pas d'étain, ils peuvent être fixés sur des atomes de molybdène de groupements renfermant de l'étain en substitution ; ils peuvent appartenir à des orbitales moléculaires comprenant une forte participation d'orbitales atomiques de l'étain. Dans le dernier cas, la charge effective des électrons s doit être modifiée pour les atomes d'étain ; un déplacement chimique doit être observé par rapport aux composés covalents connus d'étain tetravalent dans une expérience de résonance "γ". Un éventuel dédoublement quadrupolaire résultant d'une dissymétrie de répartition des charges p renseignerait également sur la nature des ligands liés aux atomes Sn.

Les trois espèces α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$, α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ et β-IV-$SiMo_{11}Sn$ ont le même spectre (fig. III-15 et III-16) ; le déplacement chimique par rapport à la source de stannate de baryum est nul et la raie de résonance ne présente pas de dédoublement quadrupolaire ($\delta_{BaSnO_3} = 0$ $\quad \Delta = 0$). Ces observations indiquent une forte co-

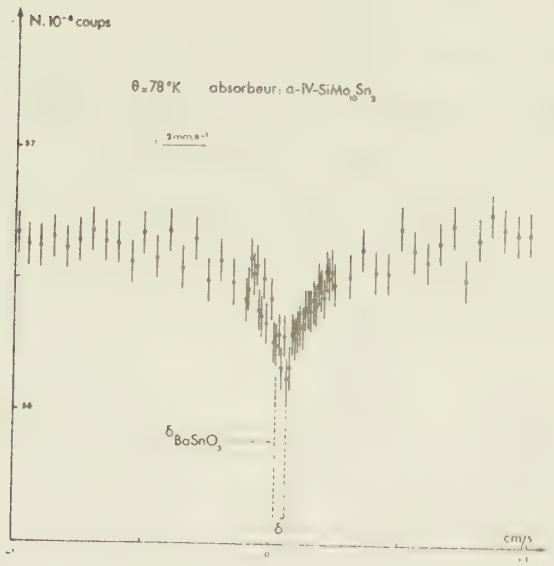


Fig. III-15 : Spectre Mössbauer de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$

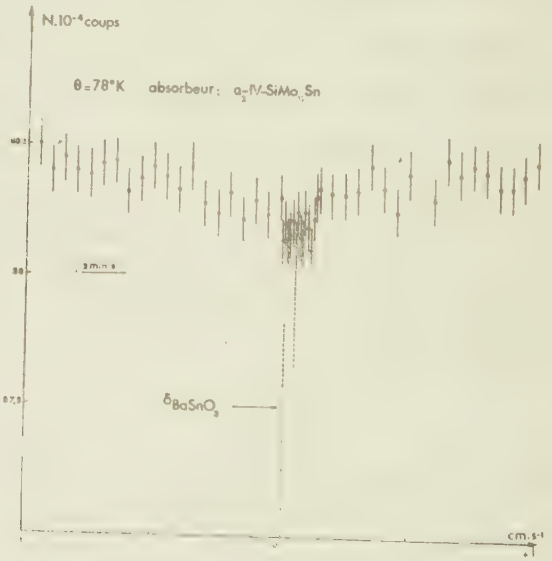


Fig. III-16 : Spectre Mössbauer de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$

valence des liaisons Sn - O et un degré d'oxydation IV pour les atomes Sn, soit les mêmes conclusions que pour le 1-stanno(IV)-11-molybdosilicate non réduit, α_1-O-$SiMo_{11}Sn$, du chap. II-B. En par-

ticulier l'absence d'effet quadrupolaire est la conséquence d'un environnement de symétrie cubique pour l'atome d'étain, en accord avec l'occupation d'un site octaédrique. L'étain occupe donc bien des sites analogues à ceux occupés par le molybdène ; la nature des liaisons Sn - O dans tous ces composés est la même, identique de plus à celle du stannate. Bien que les spectres soient identiques à celui de $(SiMo_{11}O_{39}Sn - O)^{6-}$, α_1-O-$SiMo_{11}Sn$, on ne peut conclure que les octaèdres SnO_6 sont adjacents aux octaèdres MoO_6 où Mo est à l'état d'oxydation VI. En effet l'énergie de résonance est influencée par la densité d'électron s au niveau du noyau. Dans le cas présent, le phénomène perturbateur intervient au troisième degré : le remplacement d'atomes Mo^{VI} par Mo^{V} induit une modification des états P de l'oxygène commun à Mo et Sn, qui induit par effet secondaire une modification des électrons s de la liaison Sn - O. L'effet au noyau peut être suffisamment faible pour ne pas être décelable.

La présence d'une seule raie de résonance dans le spectre de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ indique que les deux atomes d'étain occupent des sites identiques. Tout en ne permettant pas de se prononcer sur une structure, ces renseignements lèvent un doute quant à l'écriture de la formule pour α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$. Compte tenu des résultats de l'analyse, de la détermination de la charge, et en supposant que la structure reste du type Keggin, seule la nature du ligand extérieur fixé sur l'étain diffère (OH_2, OH, Cl). Les travaux de Massart sur les dérivés réduits à quatre électrons des acides 12-molybdosiliciques (20, 21) montrent que l'introduction de 4 électrons dans la structure s'accompagne de l'apparition de 4 acidités faibles en sus des 4 acidités fortes de l'ion de départ. Dans une récente étude (32) Massart et Launay suggèrent d'ailleurs que ces protons sont fixés sur les oxygènes O_c des groupements Mo_3O_{13} contenant les atomes réduits, pour former des ponts hydroxo : si donc l'on fait apparaître ces protons comme constituants de l'hétéropolyanion réduit, les trois formulations possibles sont :

$$[(SiMo_{10}O_{38}H_4) - (Sn\text{-}OH)_2]^{6-}$$

$$[(SiMo_{10}O_{38}H_4) - (Sn\text{-}Cl)_2]^{6-}$$

$$[(SiMo_{10}O_{38}H_6) - (Sn\text{-}O)_2]^{6-}$$

Les deux premières formules sont à rejeter car elles entraineraient la présence dans le spectre "γ" d'un dédoublement quadrupolaire, conséquence de la déformation du site. Une preuve chimique est d'ailleurs apportée par la très faible quantité de chlore présente dans le sel de tétraméthylammonium du composé α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ qui doit plutôt être attribuée à des traces de chlorure de tétraméthylammonium. On est ainsi conduit à la formule :

$$[(SiMo_{10}O_{38}H_4)\ H_2(SnO)_2]^{6-}$$

Nous reviendrons plus en détail sur les hypothèses structurales que nous pouvons faire sur ce composé.

A-9 : Réduction de l'acide β-$SiMo_{12}$ par le chlorure stanneux.

La réduction de l'acide O_β est effectuée dans le même milieu hydroorganique eau-dioxanne, milieu où la transformation $O_\beta \longrightarrow O_\alpha$ est "bloquée". Dans les conditions opératoires utilisées au paragraphe A-3-b, la réduction par le chlorure stanneux conduit instantanément à l'espèce IV_β facilement identifiable par polarographie et spectrophotométrie (21). Il n'y a donc pas de substitution de l'étain. Dans les mêmes conditions, on peut vérifier qu'il n'y a pas réaction entre le composé IV_β et le chlorure stannique.

Ainsi seul l'isomère α donne lieu à la formation de composés réduits substitués par l'étain ; le composé β participant à une simple oxydo-réduction réversible.

III-B : REDUCTION D'AUTRES HETEROPOLYANIONS MOLYBDIQUES PAR LE CHLORURE STANNEUX.

L'étude des molybdohétéropolyanions, réalisée au laboratoire (19 à 29 et 60) a montré la complète analogie entre les composés du silicium, du germanium, du phosphore et de l'arsenic ; il est intéressant de vérifier que leur comportement vis-à-vis de la

réduction par le chlorure stanneux est comparable.

Les essais préliminaires décrits aux paragraphes A-1 et A-2 conduisent aux mêmes observations. En particulier dans le milieu eau-dioxanne les composés disubstitués réduits de type α-IV-$XMo_{10}Sn_2$, où X = Ge^{IV}, As^{V}, P^{V}, se forment ; leur spectre et leur polarogramme sont très voisins de ceux du distanno(IV) décamolybdosilicate réduit (fig. III-17).

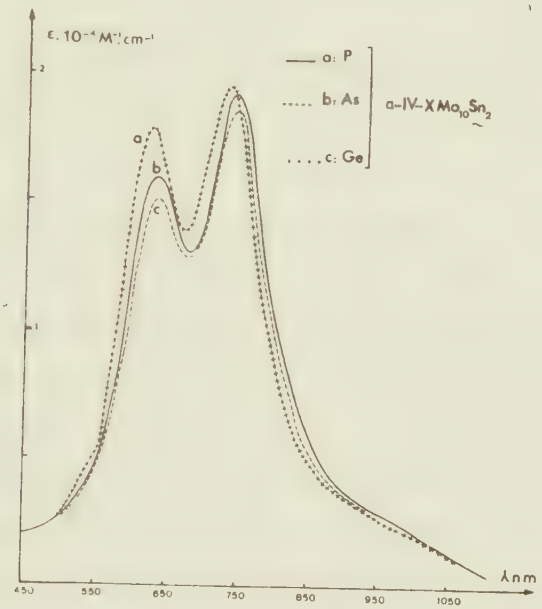


Fig. III-17 : Spectres des composés α-IV-$PMo_{10}Sn_2$, α-IV-$AsMo_{10}Sn_2$ et α-IV-$GeMo_{10}Sn_2$.

Les caractéristiques polarographiques (Pt - HCl 0,5M - Et OH 50%) de ces composés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Vague	II → O	IV → II	IV ⇌ V	V ⇌ VI
Si	+ 0,78 V	+ 0,65 V	+ 0,15 V	OV
P	+ 0,85	+ 0,72	+ 0,18	- 0,08 V
As	+ 0,87	+ 0,76	+ 0,23	- 0,03
Ge	+ 0,78	+ 0,60	+ 0,08	OV

Leur évolution est comparable et aboutit toujours à l'espèce IV_β ; toutefois des différences notables dans les vitesses de transformation sont observées. Ainsi, pour le dérivé du phosphore,

l'évolution en milieux aqueux est très rapide et les polarogrammes deviennent confus ; la solution est un mélange des espèces α-IV-$PMo_{10}Sn_2$, α_2-IV-$PMo_{11}Sn$, β-IV-$PMo_{11}Sn$ et finalement l'espèce IV_β se forme quantitativement. Le composé α-IV-$PMo_{10}Sn_2$ évolue d'ailleurs dans le milieu hydroorganique où ce dérivé est obtenu puisque β-IV-PMo_{12} est obtenu quantitativement après 2 heures à 50°C. Notons que α-IV-$PMo_{10}Sn_2$ peut être isolé sous forme d'un sel acide de sodium, bleu noir, si la réaction est réalisée en milieu sodique avec une concentration en hétéropolyanion supérieure à 5.10^{-2}M.

La réactivité des complexes mixtes réduits évolue dans le même sens que la facilité des transformations $IV_\alpha \longrightarrow IV_\beta$, c'est-à-dire en augmentant dans la série Si - Ge - P - As.

L'analogie de comportement, de même que la rapide évolution des systèmes, ne nous ont pas incité à une étude systématique.

La généralité de la substitution du molybdène lors de la réduction des α-12-hétéropolyanions par le chlorure stanneux s'étend d'ailleurs à toutes les structures dérivant du type Keggin puisque en milieu hydroorganique des composés analogues aux composés disubstitués semblent se former lors de la réduction de l'acide α-18-molybdodiphosphorique ou des composés mixtes (1 chromo (III) (ou stanno IV)-11-molybdosiliciques). L'oxydation de ces espèces réduites contenant de l'étain redonne instantanément les composés de départ. Comme la très faible réactivité du chrome (III) est notoire (il faut porter 3j au reflux un mélange d'acide O_α et de chrome (III) pour former $SiMo_{11}Cr$) il est exclu que l'étain(II) ait remplacé le chrome car la réduction est rapide. Dans tous les cas, la complexité de ces nouveaux systèmes nous a conduit à différer leur étude, bien qu'on puisse espérer obtenir des composés mixtes multiples de type $XMo_{10}SnCr$. D'ailleurs de tels composés sont maintenant obtenus avec le molybdène VI et le vanadium IV dans le cas des hétéropolyanions tungstiques (92).

III-C : REDUCTION DE L'ACIDE α-12-MOLYBDOSILICIQUE PAR LE TITANE(III) ET LE CHROME(II).

Les travaux antérieurs (78 à 85) signalent la specificité des réducteurs utilisés lors de la réduction des acides 12-molybdosiliciques. Massart a établi que les composés obtenus ne sont pas les acides 12-molybdosiliciques réduits. L'étude présente a montré que l'action spécifique du chlorure stanneux est due à la formation de composés mixtes. Il est intéressant de vérifier que la même action accompagne l'utilisation d'autres réducteurs, tels que le titane(III) et le chrome(II).

C-1 : Réduction par le trichlorure de titane.

Le réducteur est préparé par électrolyse d'une solution de tétrachlorure de titane en acide chlorhydrique 3M de titre connu.

La réduction est réalisée dans les conditions définies précédemment.

Du point de vue cinétique, la réaction présente une différence par rapport à la réduction par le chlorure stanneux ; la formation instantanée de α-IV-$SiMo_{12}$ (IV_α) est visible par polarographie ; la réaction se poursuit ensuite lentement par substitution du molybdène(VI) par le titane(IV) résultant de l'oxydation du titane(III). La réaction du tétrachlorure de titane sur IV_α, préparé indépendamment par électrolyse, conduit au même résultat. Quoiqu'il en soit, la réaction IV_α + Ti(IV) ⟶ α-IV-$SiMo_{10}Ti_2$ reste plus rapide que la réaction IV_α + Sn(IV) ⟶ α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$.

Le composé ainsi formé, α-IV-$SiMo_{10}Ti_2$, évolue ensuite en un mélange de composés monosubstitués, α_2-IV-$SiMo_{11}Ti$ et β-IV-$SiMo_{11}Ti$, analogues à ceux obtenus dans le cas de l'étain et de l'espèce β-$SiMo_{12}$ réduite à 4 électrons, IV_β. Cette dernière reste le terme ultime de l'évolution comme dans le cas de la réduction par l'étain(II).

Les caractéristiques polarographiques de l'espèce bisubstituée α-IV-$SiMo_{10}Ti_2$ sont : deux vagues anodiques presque confondues et deux vagues catodiques de un électron, de potentiels plus positifs

que ceux des vagues de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$. Ceci est résumé dans le tableau ci-dessous :

	$E_{1/2}$ en volts			
	II ⟶ 0	IV ⟶ II	IV ⇄ V	V ⇄ VI
α-IV-$SiMo_{10}Ti_2$	+ 0,75	+ 0,65	+ 0,30	+ 0,10
α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$	+ 0,78	+ 0,65	+ 0,15	0

Le spectre de α-IV-$SiMo_{10}Ti_2$ est analogue à celui de α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$: soit 2 maximums à 650nm ($\varepsilon = 7.10^3\ M^{-1}.cm^{-1}$) et 740nm ($\varepsilon = 10^4\ M^{-1}.cm^{-1}$).

C-2 : Réduction par le chrome(II).

Les solutions de chlorure chromeux sont obtenues par électrolyse de solutions titrées de sulfate chromique vert, en milieu sulfurique normal. Elles sont conservées sous argon à 0°C et doivent être titrées avant utilisation.

Dans le cas du chrome(II) le schéma réactionnel reste le même que précédemment mais les réactions sont très lentes, même à 70°C. Le passage par les dérivés réduits à 2 et 4 électrons de l'acide α-$SiMo_{12}$, II_α et IV_α, est nettement visible par polarographie car le chrome(III) est peu réactif. Le système évolue lentement et l'examen des polarogrammes montre la formation non quantitative des espèces disubstituées et monosubstituées, α-IV-$SiMo_{10}Cr_2$ et β-IV-$SiMo_{11}Cr$. Le dérivé réduit à 4 électrons de β-$SiMo_{12}$, IV_β, est obtenu quantitativement après 7 jours à 70°C.

En conclusion, dans les deux cas, les phénomènes restent comparables à ceux observés avec $SnCl_2$; la spécificité, apparemment plus grande, de ce dernier réside sans aucun doute dans les caractéristiques cinétiques qui commandent l'évolution du système.

III-D : DISCUSSION GENERALE

D-1 : Caractéristiques de la réaction de substitution.

La réaction de substitution d'atomes Mo par d'autres éléments à caractère métallique est un phénomène général dans les structures de type Keggin. Cette substitution affecte le composé réduit et c'est, à notre connaissance, le premier exemple de cette sorte.

Les conditions de cette substitution sont très particulières :

- elle n'affecte que les structures α ;
- elle implique le passage au degré de réduction IV, qui est le stade auquel on observe, par ailleurs l'isomérisation $\alpha \longrightarrow \beta$;
- elle conduit primitivement à un composé disubstitué;
- le terme ultime de l'évolution est une structure β.

D-2 : Relations de filiations

Les relations entre les composés appartenant aux différentes séries et étudiées dans ce chapître sont résumées dans la fig. (III-18) où la lettre grecque indique la nature de l'isomère, son indice le numéro d'ordre dans la filiation et le chiffre romain le degré de réduction. Ce schéma reste valable pour tous les hétéropolyanions molybdiques, en remplaçant le silicium par le germanium ou le phosphore ..., et l'étain(IV) peut être remplacé par le titane(IV) ou le chrome(III).

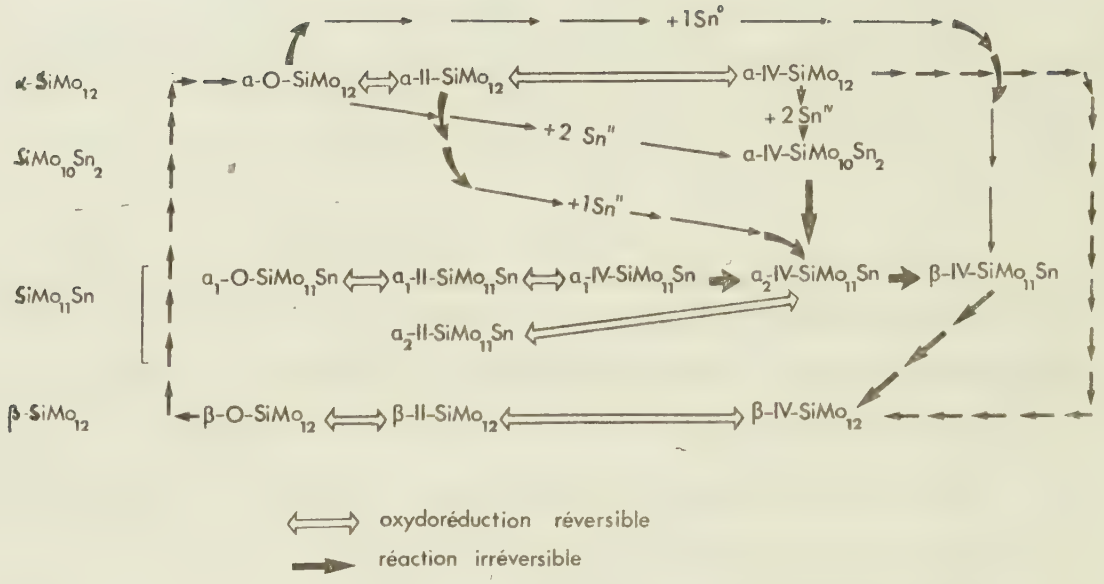


Fig. III-18 : Relations de filiations des stannomolybdosilicates.

D-3 : Essai d'interprétation structurale.

L'étude des spectres de résonance "γ" ne permet pas de préciser si l'octaèdre SnO_6 appartient à un groupement de trois octaèdres dont deux sont occupés par le molybdène à l'état d'oxydation(V). Si l'on suppose, avec Massart et Launay (32), que, dans les dérivés réduits à quatre électrons, ceux-ci sont introduits par paires dans deux groupements différents, en excluant le groupement qui a tourné pour les structures β, il faut admettre que dans α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$ les 2 atomes d'étain ne cohabitent pas dans le même groupement. Comme les deux noyaux d'étain sont équivalents, deux structures limites sont concevables selon qu'un atome d'étain coexiste ou ne coexiste pas avec des atomes de molybdène(V) dans un même groupement.

Pour effectuer ce choix, donc proposer certaines données structurales, nous interpréterons les observations faites lors des études polarographiques et lors des réductions chimiques par le chlorure stanneux.

3-a : Interprétation du caractère réversible ou irréversible des vagues polarographiques.

Toutes les études effectuées sur la réduction des hétéropolyanions de type $XMo_{11}M$, ou $XW_{11}M$, montrent que celle-ci s'effectue réversiblement dans un groupement de trois octaèdres (Mo_3O_{13}) dans les cas où le métal M est moins réductible que le molybdène ou le tungstène (43). Nous proposons donc les critères suivants pour localiser les atomes d'étain(IV) par rapport aux atomes de molybdène(V) :

- une vague réversible correspond à l'oxydoréduction du molybdène(V) dans un groupement de trois octaèdres ($Mo_2^V Mo^{VI} O_{13}$) ne contenant pas d'étain(IV).

- une vague irréversible correspond à l'oxydation du molybdène(V) dans un groupement ($Mo_2^V Sn^{IV} O_{13}$) contenant l'étain.

3-b : Interprétation des réductions chimiques par le chlorure stanneux.

La grande rapidité de la réaction de réduction - substitution de l'acide α-$SiMo_{12}$ par le chlorure stanneux suggère qu'elle conduit à la formation de groupements ($Mo_2^V Sn^{IV} O_{13}$).

Il est évident que les structures proposées à partir d'observations indépendantes doivent concorder.

3-c : Structures proposées

- α_1-IV-$SiMo_{11}Sn$: Le fait que le polarogramme de ce composé présente deux vagues anodiques réversibles implique, d'après nos hypothèses, l'existence de deux groupements ($Mo_2^V Mo^{VI}$), l'étain étant dans des groupements contenant uniquement du molybdène VI, c'est-à-dire ($Mo_2^{VI} Sn$). Cette hypothèse est en accord avec le fait que les dérivés réduits α_1-II-$SiMo_{11}Sn$ et α_1-IV-$SiMo_{11}Sn$ ne peuvent pas être obtenus par réduction à l'aide du chlorure stanneux, mais par réduction électrochimique de $(SiMo_{11}Sn^{IV}O_{40})^{6-}$, noté α_1-O-$SiMo_{11}Sn$; l'étain(IV) étant moins réductible que le molybdène(VI) la réduction n'affecte que les groupements ($Mo_3^{VI} O_{13}$).

- α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$: La partie anodique du polarogramme est composée de deux vagues. La première vague, réversible (+0,32V), est attribuée à l'oxydation d'un groupement ($Mo_2^V Mo^{VI}$). Le potentiel

de demi-vague est d'ailleurs voisin de ceux des vagues d'oxydation $IV_\alpha \rightleftharpoons II_\alpha$ (+0,20 V) et $II_\alpha \rightleftharpoons O_\alpha$ (+0,32 V) de l'acide α 12-molybdosilicique. La deuxième vague, irréversible (+0,72 V), est attribuée à l'oxydation de deux molybdène(V) dans un groupe ($Mo_2^V Sn^{IV} O_{13}$). L'obtention directe de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$ par réduction de α-II-$SiMo_{12}$ (II_α) par le chlorure stanneux corrobore cette interprétation. Le groupement ($Mo_2^V Mo^{VI}$) de II_α est en quelque sorte conservé et l'étain(IV) formé est dans le même groupement que les molybdène(V) réduits par l'étain(II).

- α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$: Le caractère irréversible des vagues d'oxydation conduit à l'existence de deux groupements ($Mo_2^V Sn^{IV} O_{13}$). Cette proposition est en accord avec la réduction directe d'une mole O_α par 2 moles de chlorure stanneux.

Les indices α de ces trois composés sont justifiés par le fait que l'oxydation des dérivés réduits conduit toujours à l'isomère α 12-molybdosilicique. Le chiffre 1 ou 2 indique le sens de l'isomérisation ; ex. $\alpha_1 \longrightarrow \alpha_2$. *L'appartenance de* α_1 *à la série α a été établie par l'examen du spectre de vibrations I.R. de l'espèce oxydée.*

- β-IV-$SiMo_{11}Sn$: Ce composé est le produit d'isomérisation de α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$. La persistence de la vague polarographique irréversible (+0,72 V) implique l'existence d'un groupement ($Mo_2^V Sn^{IV} O_{13}$). Il semble que c'est à ce niveau que s'effectue le passage de la structure α à la structure β. Nous proposons alors une structure β pour β-IV-$SiMo_{11}Sn$, c'est-à-dire qu'un groupement $Mo_3^{VI} O_{13}$ a tourné de $\frac{\pi}{3}$.

Ces interprétations sont reportées dans le tableau ci-après qui résume la description des quatre groupements de trois octaèdres.

structures α	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV
α-IV-$SiMo_{12}$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$
α_1-IV-$SiMo_{11}Sn$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_2^{VI}Sn^{IV}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$
α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_2^{V}Sn^{IV}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$
α_2-II-$SiMo_{11}Sn$	$Mo_2^{V}Sn^{IV}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$
α-IV-$SiMo_{10}Sn_2$	$Mo_2^{V}SnO_{13}$	$Mo_2^{V}SnO_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$
structures β				
β-IV-$SiMo_{11}Sn$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_2^{V}Sn^{IV}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$ *
β-IV-$SiMo_{12}$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_2^{V}Mo^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$	$Mo_3^{VI}O_{13}$ *

* *groupement tourné de* $\frac{\pi}{3}$

Tout ce qui précède dépendant des hypothèses, seule la détermination de la structure en donnerait une image correcte. Nous proposons des modèles en accord avec certaines propriétés observées.

Une question reste posée : pourquoi la rotation d'un groupement ($Mo_3^{VI}O_{13}$), c'est-à-dire le passage de la structure α à la structure β, suffit-il à supprimer la réaction de substitution ? Le phénomène reste paradoxal. Une explication peut être proposée si l'on suppose que la réaction de substitution existe toujours mais que le composé bisubstitué formé évolue très rapidement. Une séquence analogue à celle de la figure (III-18) serait décrite très rapidement, les composés appartenant à la structure β.

$$\beta\text{-O-}SiMo_{12} \xrightarrow{2Sn^{II}} \beta\text{-IV-}SiMo_{10}Sn_2 \longrightarrow \beta\text{-IV-}SiMo_{11}Sn \longrightarrow \beta\text{-IV-}SiMo_{12}$$

La différence de comportement entre les acides 12-molybdosiliciques isomères serait d'ordre cinétique. Ceci est plausible si l'on considère que, dans le cas de l'isomère α, les réactions sont rapides jusqu'à la formation α_2-IV-$SiMo_{11}Sn$; les réactions lentes affectent les passages α_2-IV-$SiMo_{11}Sn \longrightarrow \beta$-IV-$SiMo_{11}Sn \longrightarrow \beta$-IV-$SiMo_{12}$ où les modifications de structure affectent la position d'un groupement entier. Rappelons que nous avons déjà supposé, chap. I-E-2a2, la rapide isomérisation $SiMo_{11}\beta \longrightarrow SiMo_{11}\alpha$ en milieu hydroorganique.

D-4 : Retour sur l'utilisation du chlorure stanneux comme réducteur dans le dosage du silicium (germanium, phosphore, arsenic).

Les résultats exposés dans ce chapître font comprendre la diversité des observations publiées par de nombreux auteurs utilisant le chlorure stanneux pour préparer les dérivés réduits des hétéropolyanions molybdiques ou pour doser le silicium, le germanium, le phosphore ou l'arsenic sous forme d'anion XMo_{12} réduit. La méthode de dosage des hétéroatomes sous forme d'hétéropolyanion réduit par le chlorure stanneux ne semble pas bien adaptée, bien que la grande stabilité, vis-à-vis de la dilution, des composés obtenus jointe à leur forte absorption laisse croire à la possibilité de doser des traces.

4-a : Difficultés d'un dosage de l'hétéroatome sous forme de composé XMo_{12} réduit.

De nombreux auteurs pensent assurer une détermination correcte en utilisant des étalons traités simultanément dans les mêmes conditions. Il n'en est rien. En effet, le molybdate libéré dans la réaction de réduction - substitution $XMo_{12} + Sn^{(II)} \longrightarrow XMo_{10}Sn_2 + 2Mo^{VI}$ se trouve sous forme d'espèces condensées, réductibles par l'étain(II) en bleu de molybdène : $2\ Mo^{VI} + \frac{1}{3}Sn^{II} \longrightarrow 1/3\ (Mo_4^{VI}Mo_2^{V}O_{19}H_2)^{2-}$.

Cette dernière espèce, bien étudiée par Ostrowesky (93), précipite ou reste en solution selon l'acidité et la concentration (x) La réduction du molybdène libre est lente. Ainsi la quantité de réducteur utilisée dépend du molybdène libre présent. Comme le dosage de l'hétéroatome X sous forme XMo_{12} nécessite un excès de molybdate pour former quantitativement l'espèce XMo_{12}, la quantité de molybdène libre dans la solution dépend de la concentration de l'hétéroatome. L'état final de la solution à titrer n'est jamais comparable à celui de la solution étalon. Nous avons pu vérifier que l'utilisation de dioxanne n'élimine pas cet inconvénient.

4-b : Dosage du molybdène

Dans le cas où le système évolue rapidement, $X = As^V$, la méthode est adaptée pour doser le molybdène. En présence d'un excès d'arsenic, $AsMo_{12}O_{40}H_3$ se forme quantitativement en milieu

(x) *Ceci explique, en particulier, les résultats apparemment incohérents de l'étude spectrophotométrique du paragraphe A1b lorsque la quantité d'étain(II) dépasse 2 moles d'étain par mole d'acide.*

dioxanne; il est réduit par le chlorure stanneux en composé disubstitué α-IV-$AsMo_{10}Sn_2$ et le molybdène libéré réagit rapidement avec l'arsenic en excès pour former $AsMo_{12}$. Le cycle se poursuit jusqu'à dosage complet du molybdène.

$$As(V) + 12Mo^{VI} \longrightarrow AsMo_{12} \xrightarrow{Sn^{II}} \alpha\text{-IV-}AsMo_{10}Sn_2 + 2\ Mo^{VI}$$

Les réactions étant rapides un dosage potentiométrique est possible (111).

4-c : Interprétation des résultats antérieurs

La mauvaise reproductibilité des mesures spectrophotométriques et l'instabilité du potentiel de la solution, signalées par Strickland (77) puis Hauden (78), au cours de la réduction de l'acide $SiMo_{12}$ par le chlorure stanneux, apparaissent comme une conséquence des mélanges des espèces précédemment décrites. En effet, la composition des solutions dépend de nombreux facteurs tels que : la quantité de réducteur introduite, la température, la durée d'évolution etc... De telles difficultés n'auraient pas dû être rencontrées pour l'isomère β puisque la réduction conduit instantanément à IV_β. Les écarts observés par Strickland s'expliquent bien si l'on considère que le dérivé O_β n'est jamais obtenu parfaitement pur en solution par la méthode de préparation décrite par Strickland. La fixation lente d'un "cinquième" électron dans la réaction de réduction de $SiMo_{12}$ par le chlorure stanneux n'est pas, contrairement à ce que signalent Strickland et Hauden, due à la formation d'un dérivé réduit à 5 électrons mais résulte de la réduction ultérieure du molybdène libre. Le système n'est pas réversible, (les potentiels sont instables) et nécessite 2/3 d'électron si l'on rapporte ce nombre à la concentration de l'acide $SiMo_{12}$ de départ

$$SiMo_{12} + 2Sn(II) \xrightarrow{\text{rapide}} \alpha\text{-IV-}SiMo_{10}Sn_2 + 2\ Mo^{VI}$$

$$2\ Mo^{VI} + \tfrac{1}{3}Sn(II) \xrightarrow{\text{lent}} \tfrac{1}{3}(Mo_6O_{19}H_2)^{2-}$$

De même la différence observée par Kollar et Plichon (86) entre le comportement du chlorure stanneux et celui de l'amalgame Sn(Hg) ne doit pas être attribuée à la formation de chlorocomplexes stanno-molybdosiliciques. En effet, dans le cas du chlorure stanneux la quantité stoechiométrique de réducteur est utilisée ; par contre dans le cas de l'amalgame ce dernier est en excès et le molybdène libre peut être réduit.

Toutes ces difficultés expliquent que l'on ait recherché récemment d'autres méthodes pour doser le silicium, le germanium, le phosphore, l'arsenic... Toujours basées sur la formation des 12-hétéropolyanions molybdiques, elles utilisent une propriété plus fiable ; par exemple la réduction photochimique en milieu éthanol, la formation de complexes colorés avec le méthyl violet, le butylrhodamine, ou la mesure des vitesses de formation.

Chapitre 4: Etude cinétique de la réaction entre l'ion hexaaquocobalt(II) et divers isomères des 11-tungstosilicates ou germanates.

L'hypothèse généralement admise pour la formation des hétéropolyanions mixtes est l'addition du cation métallique à la structure "lacunaire" de l'anion de la série 11. Dans tous les cas la réaction est rapide ; elle permet notamment d'évaluer la quantité d'ion 11 en présence d'ion 12 (cf. chap. I). Une telle réaction n'est pas accessible par les méthodes usuelles et justifie l'utilisation de la "méthode par écoulement arrêté" (stopped-flow).

A : ETUDE PRELIMINAIRE ET DETERMINATION DES CONDITIONS OPERATOIRES

A-1 : Description sommaire de la technique

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Aminco-Morrow schématisé fig. IV-1. Les réactifs sont introduits à l'aide des seringues A et B dans des pistons de mélange. Les robinets a, b, c étant fermés, on injecte les solutions sous une pression de 7 à 8 bars dans une chambre de mélange thermostatée où le flux est rapidement

stoppé par la montée du piston d'arrêt qui vient heurter un contacteur. On déclenche ainsi le spot sur l'écran rémanent d'un oscilloscope. Sur ce dernier, la variation de transmission, à longueur d'onde constante, détectée par un photomultiplicateur permet de suivre l'apparition (ou la disparition) des espèces en fonction

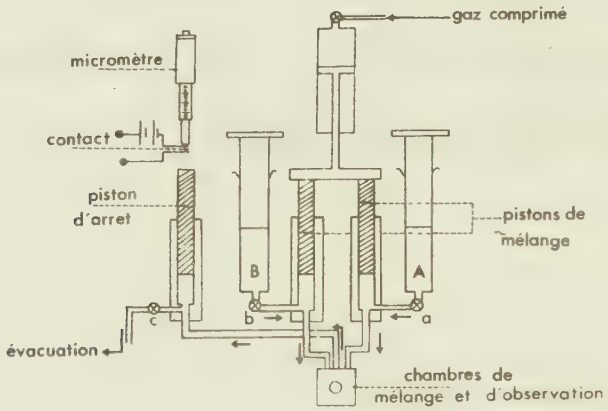


Fig. IV-1 : Schéma d'un dispositif d'écoulement arrêté.

du temps. Lorsque la réaction est terminée, le compartiment d'arrêt est vidé par la vanne c ; une deuxième manipulation peut alors être effectuée immédiatement. Le volume de solution nécessaire pour chaque mesure est de l'ordre de 120µl pour chaque réactif. Le chemin optique de la cellule est de 10mm. Le temps d'inobservance ("dead time") est de l'ordre de 7 ms pour P = 7,5 bars (il peut être calculé à l'aide d'une réaction étalon de caractéristiques connues).

A-2 : Choix du système réactionnel.

Le système utilisé doit répondre à certains critères :

- l'espèce **11** est stable en solution.
- le cation métallique est sous une forme parfaitement connue au pH utilisé (en particulier non hydrolysé).
- il existe un domaine où l'ion mixte formé absorbe très différemment des réactifs.

Pour ces raisons, la réaction de substitution, par l'ion 11-tungstosilicate, des molécules d'eau dans l'espèce cationique rose $(Co(H_2O)_6)^{2+}$ est retenue.

$$(SiW_{11}O_{39})^{8-} + Co(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow (SiW_{11}O_{39}\text{-}Co\text{-}OH_2)^{6-} + 5H_2O$$

Le système présente en outre l'avantage de conduire quantitativement à l'ion mixte. La réaction globale ne fait pas intervenir d'échange de protons.

A-3 : Conditions opératoires.

L'ion 11-tungstosilicate existe sous quatre formes isomères α, β_1, β_2, β_3 (13 et 15). Au moment où ce travail a été réalisé, seuls les isomères α et β_2 avaient été isolés sous forme de sels de potassium. Leur faible solubilité impose l'utilisation d'un autre sel pour réaliser l'étude cinétique. Cependant les sels de potassium des 11-hétéropolytungstates se dissolvent en plus grosse quantité en présence de lithium ; ceci est l'indice d'une association de ces ions en solution. Le remplacement du potassium par le lithium est nécessaire. La dissolution du 11-tungstosilicate de potassium est augmentée encore en présence de perchlorate de lithium par la précipitation du perchlorate de potassium ; on réalise ainsi des solutions de concentration 32.10^{-3}M en 11-hétéropolyanion. Leur dilution ultérieure dans un sel de lithium permet d'obtenir les solutions d'étude.

Le choix du sel de fond, pour maintenir constante la force ionique du milieu, est conditionné par son caractère complexant. En effet pour éviter de compliquer le système, l'absence d'ions complexants du cobalt est indispensable. Seul le cation $Co(H_2O)_6^{2+}$ sera ainsi présent. Ceci interdit l'utilisation de chlorure de lithium et de chlorure de cobalt comme réactifs, au profit des sels correspondant de l'ion nitrate. (composés Merck). De même l'emploi de tampon, dans une zone de stabilité de l'ion 11, est délicate. Cependant nous verrons que l'influence du pH est négligeable ce qui permet de lever cette difficulté.

Divers essais réalisés à partir de solutions de nitrate de cobalt 2.10^{-3}M en $LiNO_3$ 1M indiquent que la réaction est trop rapide pour être observée même en abaissant la température à 0°C (limite inférieure possible dans le solvant). Par contre, l'augmentation de la concentration en sel de fond permet l'étude du système à 0°C.

Toutes les mesures sont effectuées dans ces conditions. L'avancement de la réaction est suivi par spectrophotométrie à 375nm, longueur d'onde pour laquelle seul le produit formé ($SiW_{11}O_{39}Co\text{-}OH_2$)$^{-6}$ absorbe.

Les expériences sont réalisées pratiquement comme suit :

- 23g de $SiW_{11}O_{39}K_8$ sont dissous dans 250ml d'une solution de nitrate de lithium 5M contenant la quantité stoechiométrique de perchlorate de lithium, pour précipiter le potassium. L'ensemble est maintenu plusieurs heures à 0°C et le perchlorate de potassium est filtré. Après contrôle, par polarographie, du titre en hétéropolyanion, les solutions d'étude sont réalisées par dilution de la solution mère dans une solution de nitrate de lithium 5M. On réalise des solutions de concentration 5.10^{-3}M, 6.10^{-3}M, 8.10^{-3}M, 10.10^{-3}M, 12.10^{-3}M, 16.10^{-3}M, 24.10^{-3}M, 32.10^{-3}M.

La solution de cobalt(II) est obtenue par dissolution du nitrate de cobalt(II) dans une solution de nitrate de lithium 5M et une gamme de concentration identique peut être préparée.

Le mélange des réactifs étant équivolumique, les concentrations réelles dans la chambre d'observation sont moitié des valeurs ci-dessus.

B : ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ISOMERE α-11-TUNGSTOSILICATE

B-1 : En présence d'un faible excès d'anion.

$$|Co^{2+}| = 10^{-3}M \qquad 4.10^{-3} \leqslant |SiW_{11}| \leqslant 16.10^{-3}M$$

La vitesse d'apparition du produit suit une loi du premier ordre par rapport au cobalt (fig. IV-2). Ceci est confirmé pour deux concentrations différentes en cobalt (fig. IV-3).

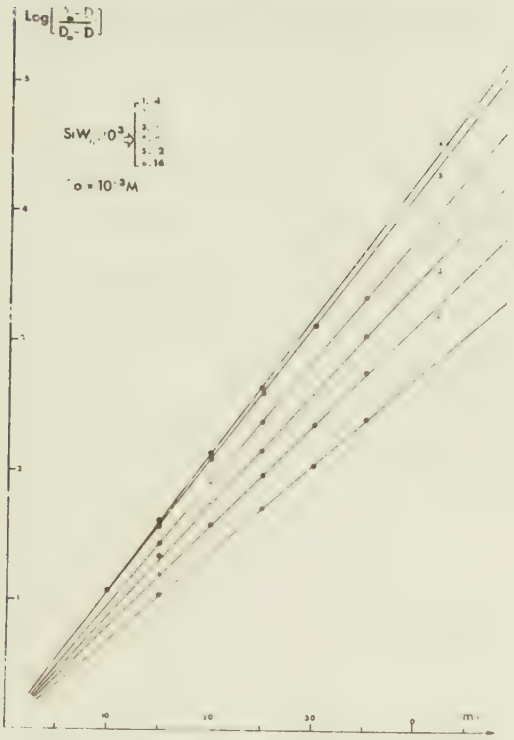


Fig. IV-2

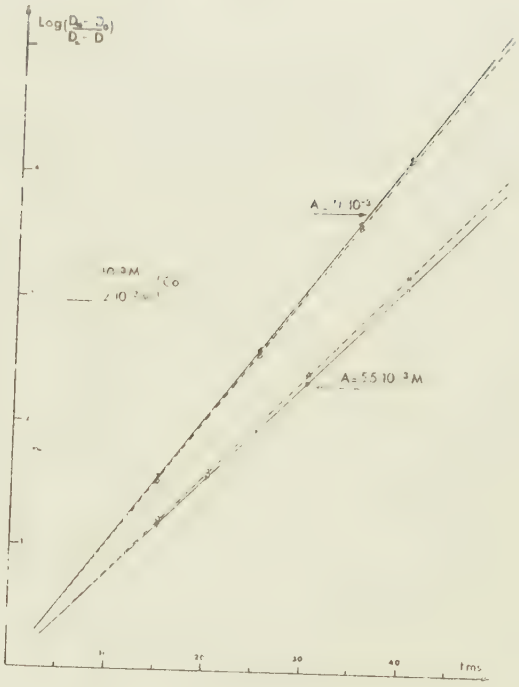


Fig. IV-3

Les constantes apparentes de vitesse obtenues pour différentes valeurs de concentration en SiW_{11} sont reportées ci-dessous :

$[Co^{2+}] \times 10^3 M$	$[SiW_{11}] \times 10^3 M$	k_{app} S^{-1}
1	4	69
1	5	79
1	6	8[illegible]
1	8	96
1	12	105
1	16	107

La variation de k_{app} pour des valeurs croissantes de SiW_{11} montre qu'elle tend vers une valeur limite (fig. IV-4-a).

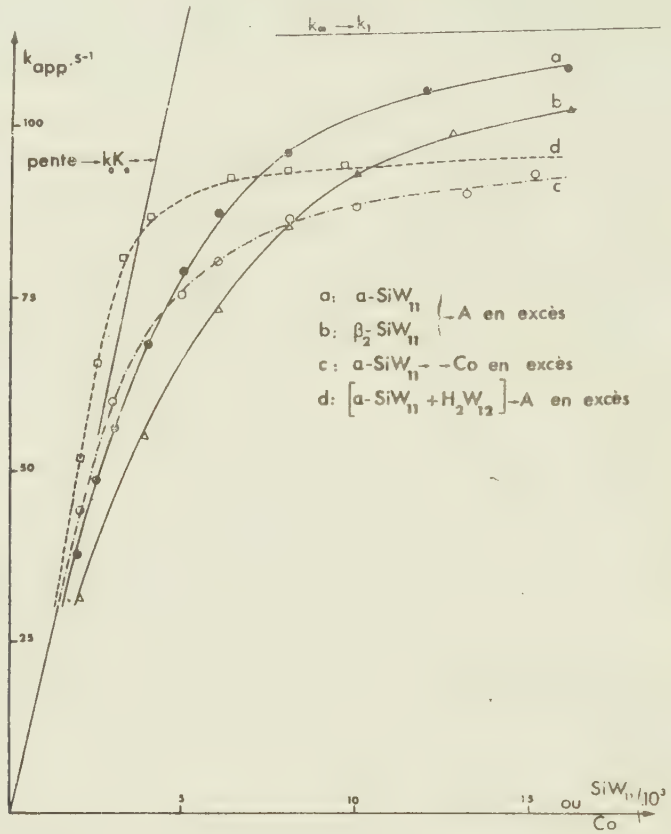


Fig. IV-4 : Variation de la constante de vitesse dégénérée en fonction d'un excès de réactif.

B-2 : En présence d'un faible excès de cation.

$$|SiW_{11}| = 10^{-3}M \qquad 4{,}5.10^{-3} \leqslant |Co^{2+}| \leqslant 16.10^{-3}M$$

La vitesse d'apparition du produit suit une loi du premier ordre par rapport à l'anion 11 fig. (IV-5). Les constantes apparentes sont reportées ci-dessous :

$\|Co^{2+}\|$ X 10^3M	$\|SiW_{11}\|$ X 10^3M	k'_{app} S^{-1}
4,5	1	74
6	1	80
7,5	1	85
9	1	87
12	1	86
15	1	92

La constante apparente de vitesse tend également vers une limite et le phénomène est très semblable à celui décrit en B-1 (fig. IV-4c).

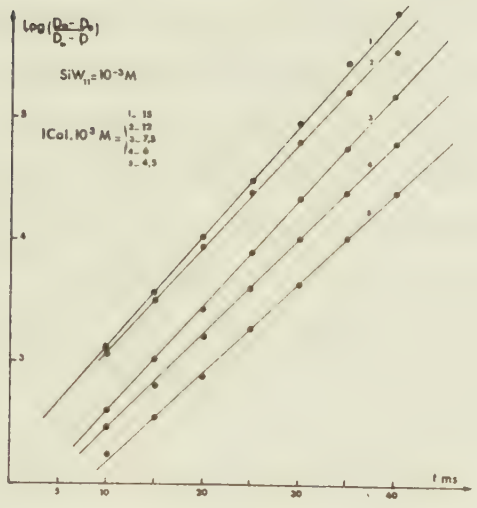


Fig. IV-5

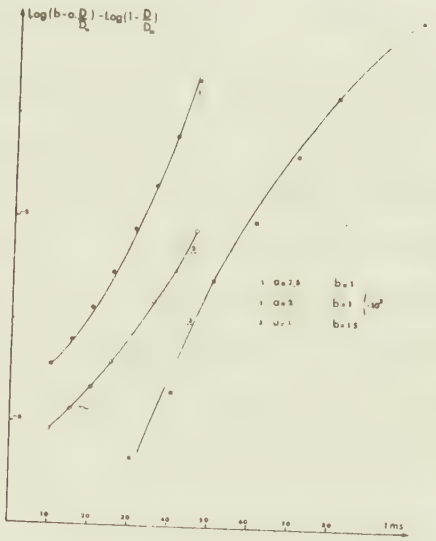


Fig. IV-6

B-3 : Dans les conditions voisines de la stoechiométrie.

$|Co^{2+}| = 10^{-3}$ M $\quad |SiW_{11}| = 10^{-3}, 2.10^{-3}, 2{,}5.10^{-3}, 3.10^{-3}$ M

ou $|SiW_{11}| = 10^{-3}$ M $\quad |Co^{2+}| = 10^{-3}, 1{,}5.10^{-3}, 3.10^{-3}$ M

La vitesse d'apparition du produit n'est pas d'ordre global simple. La figure (IV-6) montre des variations non linéaires, en fonction du temps, de l'équation intégrée d'une vitesse du 2ème ordre dans des proportions non stoechiométriques. De plus, dans les conditions stoechiométriques, l'ordre global de la réaction n'est pas égal à 2.

B-4 : Recherche d'un schéma réactionnel.

L'absence d'un ordre global dans les proportions égales, ou voisines, de la stoechiométrie exclue la formation du complexe $SiW_{11}Co$ par une simple réaction bimoléculaire. Cependant, l'influence d'excès de 11-tungstosilicate ou de cobalt, semble analogue et, en particulier, conduit à des valeurs des constantes apparentes du premier ordre voisines.

B-4-a : Construction d'un modèle

Ces constatations nous ont conduit à envisager un schéma réactionnel dans lequel l'étape limitante est constituée par l'ensemble des transformations unimoléculaires d'espèces intermédiaires, ces espèces résultant d'associations hétéropolyanion-cation. Des exemples de telles associations ont déjà été signalés (116) et, dans le cas présent, notre hypothèse s'explique par la forte charge de l'anion $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ où la structure ouverte entraine une répartition non uniforme de la charge. Nous proposons donc le schéma réactionnel représenté fig. (IV-7) dans lequel l'anion $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$, noté A, et le cation $(Co(H_2O)_6)^{2+}$, Noté Co, jouent des rôles symétriques ; nous n'envisagerons pas le cas de paires comprenant, à la fois, plusieurs anions et plusieurs cations.

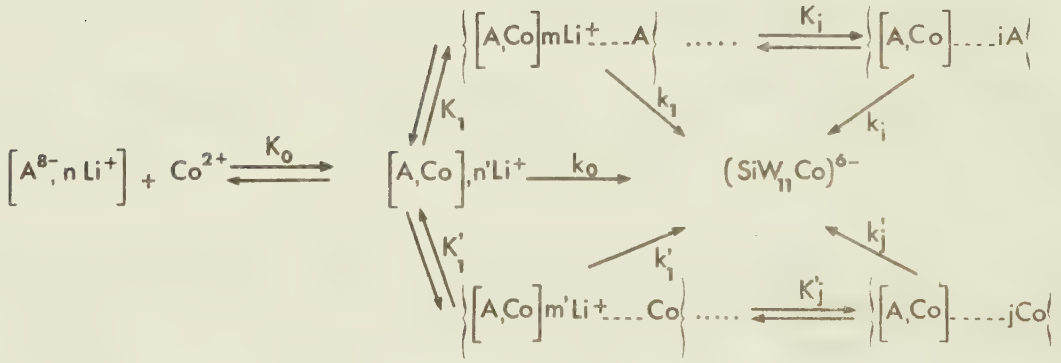


Fig. IV-7 : Modèle pour la réaction $(SiW_{11}O_{39})^{8-} + Co^{2+}$

B-4-b : Expression générale de la loi de vitesse

Soient respectivement a_o, b_o, a, b et x les concentrations de A, Co et $SiW_{11}Co$ à l'origine et au temps t ; p_i et q_j représentent la concentration de l'agrégat formé par l'association de la monopaire (A, Co) avec i anion A ou j anion Co ; K_1, K_2 ... K_i et k_1, k_2 ... k_i représentent les constantes apparentes de formation et d'évolution des multiplets (A, Co)iA . Les grandeurs analogues K'_j et k'_j sont relatives à un multiplet $(A,Co)_jCo$. Si m et n

représentent les valeurs maximums que peuvent prendre i et j l'expression de la loi de vitesse d'écrit alors :

$$v = \frac{d(SiW_{11}Co)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_o p_o + \sum_{1}^{m} k_i p_i + \sum_{1}^{n} k'_j q_j$$

où p_o est la concentration de la monopaire (A, Co), k_o sa constante apparente d'évolution, K_o sera sa constante apparente de formation.

Les concentrations des agrégats d'ordre i et j sont déterminées comme suit :

(1) $p_o = k_o\, ab$ (1') $p_o = K_o\, ab$

$p_1 = K_o K_1 a^2 b$ $q_1 = K_o K'_1\, ab^2$

---

(2) $p_i = K_o \left[\prod_{1}^{i} K_\ell\right] a^{i+1} b$ (2') $q_j = K_o \left[\prod_{1}^{j} K'_\ell\right] b^{j+1} a$

Le principe de la conservation des espèces entraine :

- pour Co (3) $b_o - b - x = p_o + \sum_{1}^{m} P_i + \sum_{1}^{n} (j+1) q_j$

- pour A (3') $a_o - a - x = p_o + \sum_{1}^{n} q_j + \sum_{1}^{m} (i+1) p_i$

L'expression générale de la vitesse est difficile à établir car elle suppose la résolution du système 2, 2', 3 et 3'.

Dans le cas d'excès d'un des réactifs le système se simplifie. Par exemple, dans le cas d'un excès de l'anion A, on peut vérifier que : (voir en annexe 2-a)

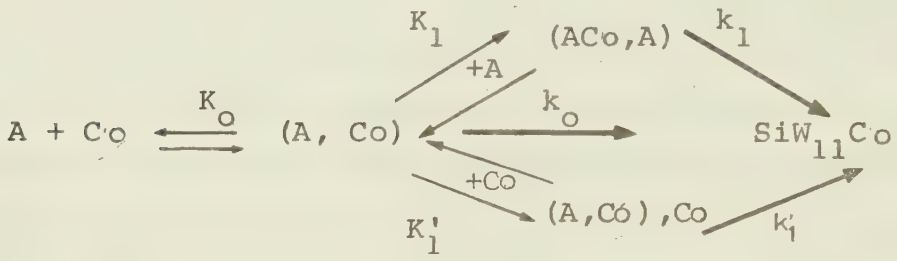
$$(4)\quad v = (b_o - x)\, \frac{aK_o\left(k_o + \sum_{1}^{m} a^i k_i \prod_{1}^{i} K_\ell\right)}{1 + aK_o\left(1 + \sum_{1}^{m} a^i \prod_{1}^{i} K_\ell\right)}$$

Dans ce cas, la vitesse est bien du premier ordre par rapport au cation Co^{2+} et la constante apparente de vitesse a pour expression :

$$k_{app} = \frac{\sum_{o}^{m} a^{i+1} k_i \prod_{o}^{i} K_\ell}{1 + \sum_{o}^{m} a^{i+1} \prod_{o}^{i} K_\ell}$$

B-4-c : Résolution en se limitant aux paires A_2Co et ACo_2

Le schéma réactionnel se réduit alors à :



4-c-1 : Excès d'un des réactifs

α) en excès d'anion 11-tungstosilicate, la constante apparente $k_{(A)}$ a pour expression

$$(5)\quad k_{(A)} = \frac{aK_o(k_o + ak_1K_1)}{1 + aK_o\,(1 + aK_1)}$$

La variation expérimentale de $k_{(A)}$ en fonction de différents excès a, d'anion A (figure IV-4a) est en bon accord avec l'expression (5).

Une première détermination des différentes grandeurs intervenant dans k(A) a été effectuée en utilisant la méthode matricielle de Gauss dont le programme est disponible au CIRCE. Les calculs sont effectués sur une forme linéarisée de k(A) en posant

$x_1 = k_o \quad x_2 = k_1K_1 \quad x_3 = 1/K_o \quad x_4 = K_1$

(5) devient (6) $\quad k(A) = \dfrac{ax_1 + a^2x_2}{a + x_3 + a^2x_4}$

La résolution, effectuée à l'aide de quatre valeurs expérimentales de k(A), a conduit aux valeurs suivantes :

méthode algébrique $\begin{cases} k_o = 250\ s^{-1} & K_o = 84\ M^{-1} \\ k_1 = 93\ s^{-1} & K_1 = 270\ M^{-1} \end{cases}$

Il faut noter cependant, que le mode de résolution ne prend pas en compte les incertitudes expérimentales intervenant dans la mesure de k(A). Pour avoir un ordre de grandeur de la précision sur les constantes k_o, K_o, k_1, K_1, nous avons utilisé une méthode de détermination graphique de ces grandeurs. L'équation (5) se met sous la forme :

$$(7) \qquad y = \frac{k_{(A)}}{(k_1 - k_{(A)})\ a} + \frac{k_{(A)} - k_o K_o a}{(k_1 - k_{(A)})\ a^2}$$

où $y = K_o K_1$ $\qquad x = K_o$

k_1 et $k_o K_o$ sont évalués directement à partir de la courbe expérimentale $k_{app} = f(a)$ (fig. IV-4a). En effet lorsque

$$a \longrightarrow \infty \qquad k_{app} \longrightarrow k_1 = 112 \pm 12\ S^{-1}$$

$$a \longrightarrow 0 \qquad \frac{\partial k_{app}}{\partial a} \longrightarrow k_o K_o = 210^4 \pm 0{,}2.10^4\ M^{-1}\ S^{-1}$$

Dans cette méthode, la solution de l'équation (7) correspond à l'intersection d'un faisceau de droites de paramètre a. En réalité, on observe un ensemble d'intersections qui se situent à l'intérieur du domaine (P_1, P_2) (Fig. IV-8). L'étendue de ce domaine

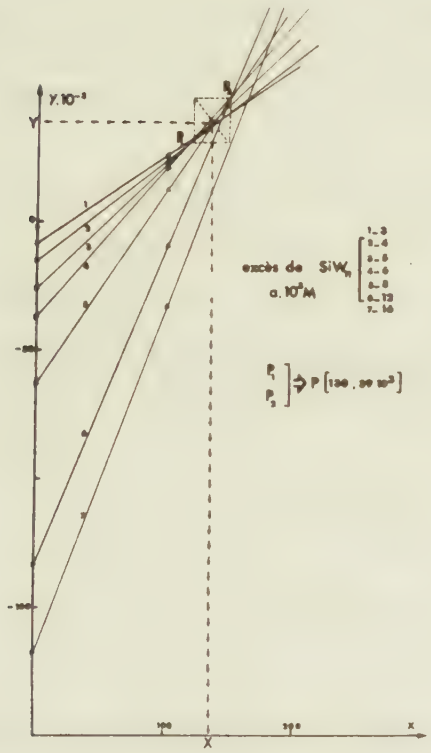


Fig. IV-8 : Résolution graphique de l'équation (5)

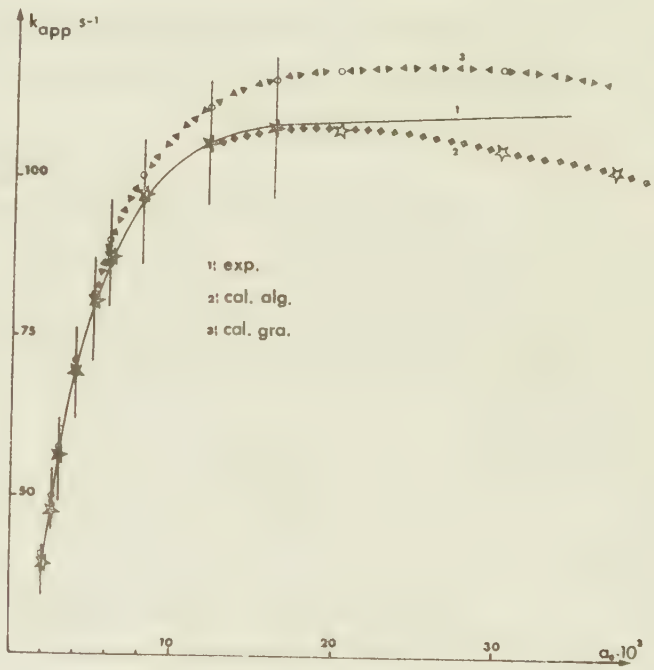


Fig. IV-9 : Graphes des fonctions $k_{app} = f(A)$ mesurées et calculées.

permet d'évaluer la précision des résultats et la justesse du modèle proposé. La solution graphique est :

$$\begin{cases} X = 130 \pm 32 \quad M^{-1} \\ Y = 38.10^3 \pm 12.10^3\ M^{-2} \end{cases}$$

D'où les valeurs des constantes de vitesse :

méthode graphique $\begin{cases} k_o = 154 \pm 61 \ s^{-1} & K_o = 130 \pm 40 \ M^{-1} \\ k_1 = 112 \pm 12 \ s^{-1} & K_1 = 300 \pm 180 \ M^{-1} \end{cases}$

Les valeurs trouvées par les deux méthodes, algébriques et graphiques, diffèrent, mais l'incertitude estimée graphiquement les rend compatibles. De plus, l'équation (5) implique l'existence d'un maximum, avant l'asymptote, correspondant à un gros excès d'anion que nous ne pouvons réaliser expérimentalement. L'estimation de la valeur asymptotique k_1 est donc entachée d'une grosse incertitude. Cependant les courbes reconstituées à partir des valeurs déterminées algébriquement (fig. IV-9b) et graphiquement (fig. IV-9c) montrent leur bonne concordance avec la courbe expérimentale.

β) en excès de cation Co^{2+} : la variation expérimentale de k_{app} en fonction d'un excès b de cobalt est représentée fig. (IV-4c). L'expression de la constante, tirée de notre schéma réactionnel, est dans ce cas :

$$(8) \quad k_{(B)} = \frac{bK_o \ (k_o + bk_1'K_1')}{1 + bK_o \ (1 + bK_1')}$$

L'expression linéarisée en vue d'une exploitation graphique est :

$$z = \frac{k_{(B)}}{(k_1' - k_{(B)})\, b} \, x + \frac{k_{(B)} - k_o K_o b}{(k_1' - k_{(B)}) \ b^2}$$

où $z = K_o K_1'$ et $x = K_o$

La figure IV-10 représente les faisceaux de droites de paramètre b et les valeurs obtenues sont :

$\begin{cases} k_o = 189 \pm 70 \ s^{-1} & K_o = 106 \pm 31 \ M^{-1} \\ k_1' = 85 \pm 9 \ s^{-1} & K_1' = 472 \pm 280 \ M^{-1} \end{cases}$

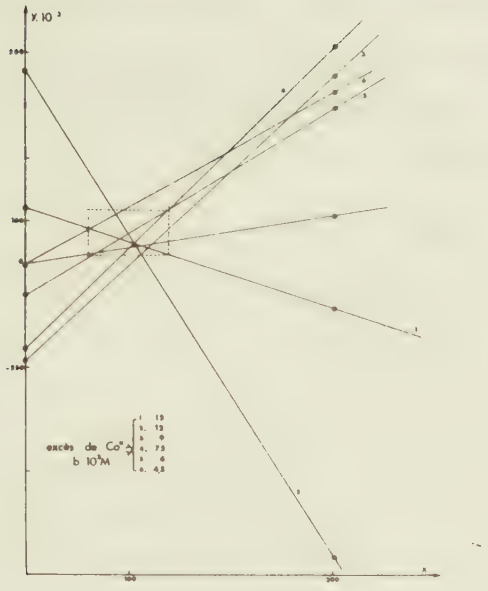
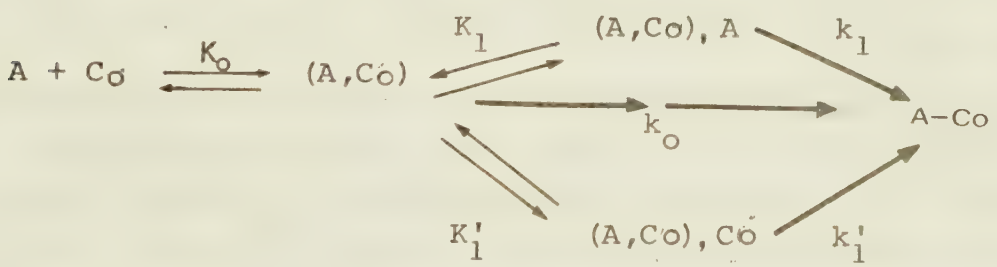


Fig. IV-10

Il faut noter la bonne concordance des valeurs k_o et K_o déterminées dans ces deux séries d'expériences, excès de SiW_{11} et excès de Co^{2+}, pour la monopaire (A, Co)

4-c-2 : Cas de la stoechiométrie

Une vérification de la validité du schéma réactionnel proposé est sa compatibilité avec l'expérience dans des conditions initiales différentes, en particulier dans le cas où l'anion SiW_{11} et le cation cobalteux réagissent en proportion stoechiométrique.



Les valeurs de k_o, K_o, k_1, K_1, k'_1, K'_1 doivent évidemment être les mêmes que celles déterminées dans les cas où les réactifs sont en excès l'un par rapport à l'autre. L'expression de la vitesse d'apparition du produit A-Co est, avec les notations définies en (B-4-b)

$$v = k_o p_o + k_1 p_1 + k'_1 q_1$$

On peut vérifier que, dans les conditions expérimentales, $|A| = |C_o| = 10^{-2}M$, les valeurs de K_o, K_1 et K'_1 permettent de négliger, à 1% près, les concentrations des multiplets devant les concentrations de A libre et Co libre, donc pendant toute la réaction :

$$|A| = |Co| = a$$

$$\begin{cases} p_o = K_o\, a^2 \\ p_1 = K_o\, K_1\, a^3 \\ q_1 = K_o\, K'_1\, a^3 \end{cases}$$

$$\text{d'où } v = \frac{-\,da}{dt} = a^2\ k_o K_o + K_o\,(k_1 K_1 + k'_1 K'_1)\ a$$

$$(9) \quad -\frac{da}{dt} = a^2\,(\alpha + \beta a)$$

si l'on pose $\alpha = k_o K_o \qquad \beta = K_o\,(k_1 K_1 + k'_1 K'_1)$

L'intégration de la vitesse, effectuée dans l'annexe 2b, conduit à :

$$(10) \quad \alpha t = \frac{1}{a} - \frac{\beta}{\alpha}\,\text{Log}\,(\beta + \frac{\alpha}{a}) - \frac{1}{a_o} + \frac{\beta}{\alpha}\,\text{Log}\,(\beta + \frac{\alpha}{a_o})$$

On vérifie bien l'absence d'une cinétique globale d'ordre 2.

L'anion 1-cobalto 11-tungstosilicate, produit de la réaction, étant le seul produit absorbant à la longueur d'onde choisie (375nm) et si l'on néglige l'absorbance des multiplets, la concentration est déterminée par $a = a_o\,(1 - \frac{D}{D_\infty})$. La figure IV-11 représente le graphe de la fonction $\frac{1}{a} - \frac{\beta}{\alpha}\,\text{Log}\,(\beta + \frac{\alpha}{a}) = f\,(t)$ pour $a_o = 10^{-3}M$ avec les valeurs $\alpha = 2.10^4 M^{-1}\,s^{-1} \qquad \beta = 9{,}6.10^6\ M^{-2}\,s^{-1}$

La courbe peut être assimilée à une droite dont la pente est $\alpha = 3{,}5\ 10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$. La différence avec la valeur attendue, $\alpha = 2\ 10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$, provient de l'imprécision importante sur la valeur β qui dépend de K_o, k_1, k'_1, K_1 et K'_1. ($\frac{\Delta\beta}{\beta} \simeq 1{,}7$).

Fig. IV-11

B-5 : Influence d'ions étrangers

Le schéma réactionnel faisant intervenir comme espèces transitoires les multiplets $\{(A, Co)\}$, $\{(A,Co), Co\}$ et $\{(A, Co), A\}$ est en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par variation des concentrations respectives des deux réactifs. Le mécanisme reposant sur l'existence d'interactions électrostatiques, la vitesse de la réaction doit être sensible à la présence d'ions susceptibles de former des agrégats électrostatiques avec A ou Co.

B-5-1 : Influence du métatungstate $(H_2W_{12}O_{40})^{6-}$

L'anion métatungstate M, qui ne réagit pas chimiquement avec le cobalt, a une charge et un rayon voisins du 11-tungstosilicate. La courbe (d) de la figure IV-4 représente la variation de k_{app} pour des excès variables de 11-tungstosilicate en présence de métatungstate de concentration constante 13.10^{-3}M. Par rapport aux résultats observés sans métatungstate (fig. IV-4a), la présence de H_2W_{12} a un effet sensible qui se traduit par un accroissement de k_{app} aux faibles concentrations de A et, au contraire, une diminution de la valeur asymptotique.

Les perturbations apportées par M sont compatibles avec la formation de multiplets comprenant M ; cependant l'interprétation est compliquée par la variété des paires perturbatrices $\{M, Co\}$, $\{(M,Co), A\}$, $\{(A,Co),M\}$ etc...

B-5-2 : Influence du cation

Nous rappellerons simplement (voir A-1) que les mesures expérimentales ont été effectuées en milieu $LiNO_3$ 5M car aux concentrations inférieures, la réaction est trop rapide pour être observée. Le tableau suivant montre, dans les limites des possibilités d'étude, l'augmentation de la constante de vitesse en fonction de la diminution de la concentration en $LiNO_3$.

	$LiNO_3$	5 M	4,5 M	4 M	3,5 M
$\|A\| = 12,5.10^{-3}$ M $\|Co\| = 10^{-3}$ M	k_{app} s^{-1}	105	106	110	111
$\|A\| = 3,5.10^{-3}$ M $\|Co\| = 10^{-3}$ M	k_{app} s^{-1}	62	63	64	79

Le modèle proposé est donc toujours valable, la formation des paires (A, Li) concurrençant celle des paires (A,Co).

Notons également que le rôle du sodium semble analogue à celui du lithium.

$\|Si\ W_{11}\|$ X 10^{-3} M	$LiNO_3$ 5 M	LiCl 5 M	$LiNO_3$ 2,5 M + $NaNO_3$ 2,5M
3	k_{app}=56 s^{-1}	53 s^{-1}	50 s^{-1}
12	105 s^{-1}	100 s^{-1}	104 s^{-1}

L'influence de cations tels que le potassium ou le magnésium n'a pas pu être étudiée car la solubilité des 11-tungstosilicates correspondants est très faible.

Enfin, nous n'avons constaté aucune influence du pH dans la zone d'existence de SiW_{11}. Cela est compatible avec l'existence, dans nos conditions opératoires ($LiNO_3$ 5M), des agrégats (A, nLi^+) ; l'addition d'un proton se traduit en fait par le déplacement d'un Li^+ du multiplet (94).

C : REACTION DE Co^{2+} AVEC β_2 - SiW_{11} ET α - GeW_{11}.

La même étude a été effectuée dans le cas de deux hétéropolyanions lacunaires, $(\alpha - GeW_{11}O_{39})^{8-}$ où le germanium joue le rôle du silicium comme élément central et $(\beta_2 - SiW_{11}O_{39})^{8-}$ qui diffère de l'isomère α par la rotation de $\frac{\pi}{3}$ du groupement W_3O_{13} voisin de la lacune.

Les résultats sont analogues à ceux obtenus dans le cas de α-SiW_{11}.

Par exemple, en présence d'un excès d'anion l'ordre de la réaction dégénère à 1 par rapport à la concentration en cobalt. Les figures IV-4-b et IV-12 représentent les variations de la constante apparente en fonction d'excès variables de β_2SiW_{11} et α-GeW_{11} respectivement, la concentration en nitrate de lithium étant 5M.

Un traitement analogue à celui utilisé pour α-SiW_{11} conduit, dans le cadre du schéma réactionnel proposé, aux valeurs suivantes.

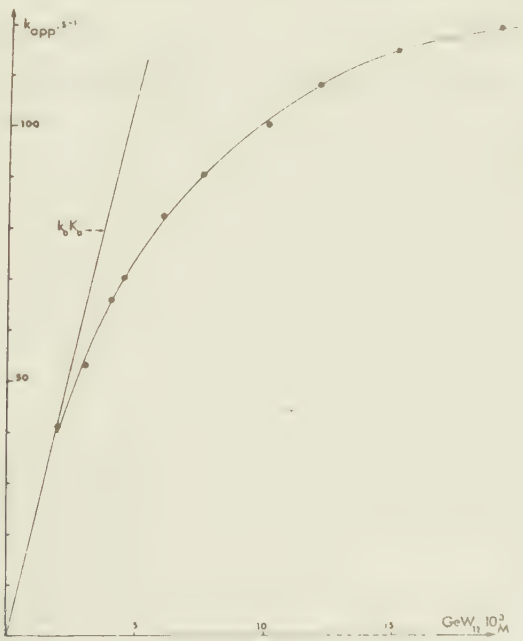


Fig. IV-12 : Variation de la constante de vitesse dégénérée par rapport à Co^{2+} pour α - GeW_{11}

Echantillon	β_2 - SiW_{11}	α - SiW_{11}	GeW_{11} α
k_1 s^{-1}	104	112	122
$k_o K_o$ M^{-1} s^{-1}	$1,6\ 10^4$	$2\ 10^4$	$2,1\ 10^4$
k_o s^{-1}	178 ± 72	154 ± 61	150 ± 60
k_1 s^{-1}	104 ± 11	112 ± 12	122 ± 12
K_o M^{-1}	90 ± 27	130 ± 40	140 ± 42
K_1 M^{-1}	267 ± 162	300 ± 180	114 ± 68

Au moment de la mise en oeuvre des expériences les autres isomères β_1-SiW_{11} β et β_3-SiW_{11} n'avaient pas été isolés ; d'autre part α-PW_{11} est une espèce instable dans le milieu d'étude utilisé ici.

Conclusion

La tendance des hétéropolyanions à former des paires d'ions, conséquence d'une dissymétrie de répartition de charge, a déjà été signalée (94 et 117). Par exemple le titrage conductimétrique par la soude de l'acide α-12-molybdosilicique réduit à 4 électrons avait montré l'existence de paire $\{(SiMo_8^{VI}Mo_4^{V}O_{40}H)^{7-}, Na^+\}$; dans ce cas la dissymétrie de répartition des charges est réalisée par localisation de deux paires d'électrons dans des groupements Mo_3O_{13}. D'autres constatations, comme la variation des potentiels de demi-vague pour des électrolytes supports différents, semblent pouvoir être interprétées par l'existence d'associations hétéropolyanion-cations. Cette étude cinétique confirme cette aptitude en suggérant même la formation d'associations plus importantes alors que seules des paires avaient été mentionnées jusqu'à présent, pour les hétéro-polyanions. Cependant, en milieu non aqueux, des triplets du type cation - 2 anions ont déjà été signalés pour d'autres ions complexes plus simples (116). La comparaison des constantes, déterminées en vue d'estimer les différences de réactivité des espèces 11 et de comparer leur aptitude à l'association, est rendue illusoire par l'énorme imprécision du traitement utilisé. Des conclusions quant à la nature exacte de l'interaction mise en jeu nécessiteraient la détermination précise des constantes ; de même la détermination de la charge effective et du degré de solvatation des espèces dans

le milieu réactionnel devrait, en principe, permettre d'estimer les énergies d'interaction dans les agrégats.

D : REACTIVITE DE L'α-11-TUNGSTOSILICATE VIS-A-VIS D'UNE ESPECE ANIONIQUE DU COBALT.

D-1 : Choix du système et conditions opératoires.

Nous avons souligné la difficulté d'opérer en milieu tamponné, donc complexant du cobalt, pour étudier la réaction anion 11 - cation métallique. Pour préciser l'influence des espèces anioniques, il était nécessaire d'étudier séparément, et dans le même milieu, la réaction anion SiW_{11} - complexe anionique.

Un bon complexant du cobalt(II) est l'ion thiocyanate SCN^-. Les conditions opératoires ont été choisies de façon à ne considérer que l'espèce $(Co(SCN)_4)^{2-}$. Pour éviter la formation de complexes mixtes aquo-thiocyanato-cobaltate(II), on peut, soit opérer en milieu non aqueux, soit utiliser un sel de fond dont le cation a une très grande affinité pour l'eau. La figure IV-13 montre, pour une même concentration en anion SCN^-, que l'affinité croissante pour l'eau des cations K^+, NH_4^+, Na^+ et Li^+ déplace l'équilibre vers la droite :

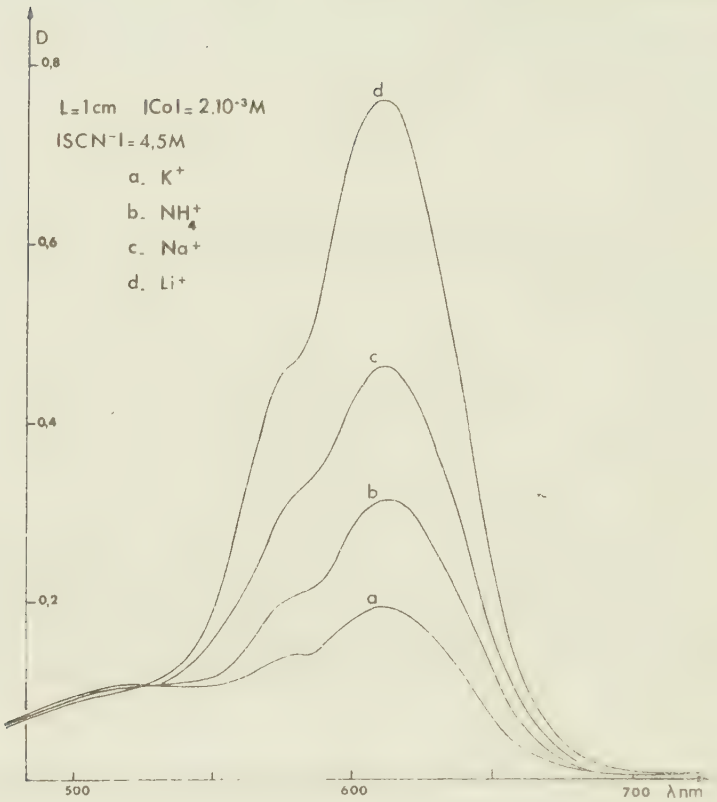


Fig. IV-13 : Influence de la nature du cation du sel de fond sur le spectre de $[Co(SCN)_4]^{2-}$

$$[Co(H_2O)_{6-x}\text{-}SCN_x]^{(2-x)+} + (4-x)SCN^- \rightleftharpoons [Co(SCN)_4]^{2-} + (6-x)H_2O$$

en diminuant en quelque sorte la concentration de l'eau libre. Une étude spectrophotométrique préalable a montré, dans le cas du cation lithium, que la formation de $[Co(SCN)_4]^{2-}$ est quantitative lorsque la concentration en thiocyanate de lithium est supérieure à 4,5 M. De plus, l'étude par Tézé (94) des équilibres successifs

$$(1)\quad (SiW_{11}O_{39}Co - OH_2)^{6-} + SCN^- \rightleftharpoons (SiW_{11}O_{39}CO\text{-}SCN)^{7-} + H_2O$$

$$(2)\quad (SiW_{11}O_{39}Co\text{-}SCN)^{7-} + 3\ SCN^- \rightleftharpoons (SiW_{11}O_{39})^{8-} + (Co(SCN)_4)^{2-}$$

nous a permis de choisir la concentration en thiocyanate de lithium telle que seul intervient l'équilibre (2) : Li SCN = 4,5 M. Le tableau suivant montre, à 288°K et en milieu thiocyanate de lithium 4,5 M, pour une concentration initiale en cobalt de 10^{-3}M les valeurs de l'absorbance à l'équilibre en fonction des quantités croissantes de SiW_{11} introduites.

$[SiW_{11}] \cdot 10^{-3}$ M	1	2	2,5	3	4	5	6	8	10	12	16
D_∞	0,14	0,20	0,23	0,25	0,26	0,28	0,29	0,30	0,31	0,31	0,31

(à la longueur d'onde choisie, λ = 400nm, seul $(SiW_{11}O_{39}CoSCN)^{7-}$ absorbe-).

D-2 : Etude cinétique à 288°K

L'avancement de la réaction est suivi à 400nm ; les solutions initiales sont réalisées par dissolution de α-11-tungstosilicate de potassium en solution de thiocyanate de lithium 4,5 M et séparation du potassium sous forme de perchlorate de potassium (cf. A-3) ; la solution de cobalt est obtenue par dissolution du nitrate de cobalt dans le même milieu.

D-2-a : Expression de la vitesse

$$(SiW_{11}O_{39})^{8-} + [Co(SCN)_4]^{2-} \underset{k^-}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} (SiW_{11}O_{39}Co\text{-}SCN)^{7-} + SCN^- \text{(excès)}$$

Nous avons vérifié que cette réaction correspond à deux réactions opposées d'ordre 2, l'ordre de la réaction inverse étant dégénéré à 1 par excès d'ion thiocyanate. En effet si a est la concentration initiale en SiW_{11}, b celle du thiocyanatocobaltate, x la concentration instantanée en complexe SiW_{11}Co-SCN et x_e cette concentration à l'équilibre, l'équation de vitesse est :

$$v = \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)(b-x) - k^- x$$

soit en tenant compte des conditions à l'équilibre, $k(a-x_e)(b-x_e) = k^- x_e$, la forme intégrée :

$$\text{Log}\ \frac{(ab-x_e x)}{x_e - x} - \text{Log}\ \frac{x_e}{ab} = k\,\frac{ab-x_e^2}{x_e}\ t = k'\,t$$

D-2-b : Résultats

Le tracé des courbes $\text{Log}\ \frac{ab - x_e x}{x_e - x} = f(t)$, pour différentes valeurs de a et b*, fournit un faisceau de droites de pentes

$$k' = k\ \frac{ab - x_e^2}{x_e}$$ Fig. (IV-14).

* *Le coefficient d'absorption molaire du produit formé, estimé à à partir de l'absorbance finale d'une solution riche en ion SiW_{11}, est 3.10 M^{-1} cm^{-1} à 400nm.*

Les résultats sont regroupés ci-dessous avec $\frac{\Delta k'}{k'} \simeq 0,08$

$SiW_{11} \cdot 10^3$	1	2	2,5	3	4	5	6	8	10	12
$k'\ s^{-1}$	0,77	1,15	1,27	1,51	1,96	2,40	2,89	3,95	4,91	6,10

Le tracé de la droite représentative de la fonction $k' = k^- - k\ (2x_e - (a+b))$ (fig. IV-15) permet de déterminer $k = 512 \pm 10\ M^{-1}\ s^{-1}$ et $k^- = 0,26 \pm 0,01\ s^{-1}$.

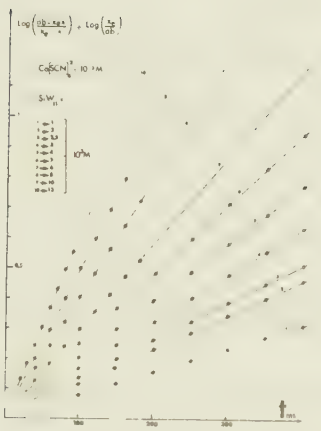


Fig. IV-14

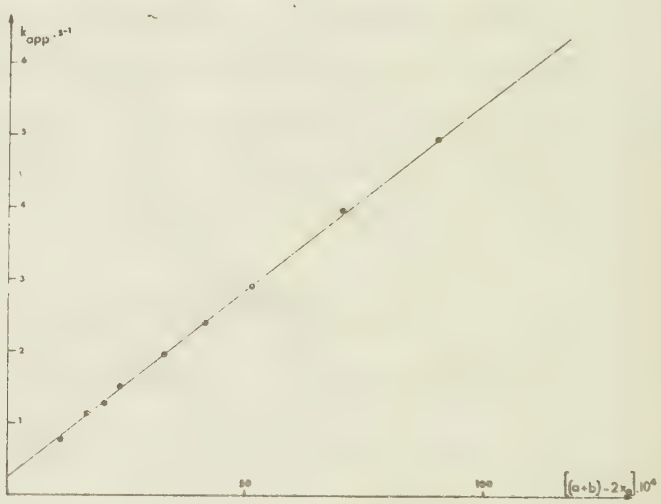


Fig. IV-15

EN CONCLUSION

La technique de l'écoulement arrêté a permis l'étude de réactions trop rapides pour être suivies par les méthodes classiques de mesures d'avancement de réaction.

Le mécanisme de la complexation d'un ion de transition par un hétéropolyanion à structure ouverte, du type $(XW_{11}O_{39})^{8-}$, considéré comme ligand pentacoordinateur est différent selon que le complexe initial de l'ion métallique est un cation ou un anion. Dans le cas de $Co(H_2O)_6^{2+}$, les espèces intermédiaires semblent être des agrégats doubles ou triples de nature électrostatique :

$(SiW_{11}O_{39} \ldots Co^{II})$, $(SiW_{11}O_{39} \ldots Co \ldots SiW_{11}O_{39})$,

$(Co \ldots\ldots SiW_{11}O_{39} \ldots\ldots Co)$.

Dans le cas de l'anion $(Co(SCN)_4)^{2-}$, l'identité entre l'ordre et la molécularité suggère plutôt un simple mécanisme SN_2, l'espèce transitoire pouvant être un complexe de cobalt(II) où le nombre de voisins en interaction, plus ou moins forte, avec le cobalt(II) est supérieur à 6.

Conclusion :

Ce travail est une contribution à l'étude entreprise dans notre laboratoire en vue d'une meilleure compréhension de la chimie des hétéropolyanions. Ainsi, la recherche d'intermédiaires dans la réaction de formation des séries complètes à structure de Keggin, comme $SiMo_{12}$ par exemple, nous a permis d'isoler les β-9-molybdohétéropolyanions qui sont les premiers formés, et les α-11-molybdohétéropolyanions. Le schéma réactionnel est analogue à celui des composés du tungstène mais les composés du molybdène évoluent très vite en solution et leur domaine d'existence en pH est plus restreint.

La séparation de ces composés à structure ouverte permet de préparer des hétéropolyanions mixtes, tels que $(SiMo_9W_3O_{40})^{4-}$, dans lesquels les atomes de tungstène sont dans une même sous-unité (W_3O_{13}) de la structure complète de Keggin. L'étude de composés mixtes de ce type est essentielle pour contrôler le modèle d'interprétation des spectres d'absorption électronique des hétéropolyanions réduits en terme de transfert d'intervalence $Mo^V \longrightarrow Mo^{VI}$. En effet, de tels transferts peuvent se faire, d'une part à l'intérieur d'une même sous-unité entre atomes identiques, $Mo^V \longrightarrow Mo^{VI}$, ou entre atomes différents $Mo^V \longrightarrow Mo^{VI}$; d'autre part entre deux sous-unités Mo_3O_{13} différentes. La connaissance de la localisation respective du molybdène et du tungstène est donc indispensable.

L'étude des réactions des hétéropolyanions à structure ouverte XMo_9 et XMo_{11} avec les cations métalliques, de même que l'étude des réactions de substitution d'atomes de molybdène dans les structures complètes, montre que les hétéropolyanions à structure ouverte doivent être considérés comme des ligands polycoordinateurs. Par exemple, dans le cas de $(SiMo_{11}O_{39}\ Cr\text{-}OH_2)^{5-}$ le spectre visible est attribué aux transitions d-d de l'ion Cr(III) associé au ligand H_2O et au ligand $(SiMo_{11}O_{39})^{8-}$ par l'intermédiaire des cinq oxygènes de la lacune ; l'acidité observée lors du titrage acido-basique est alors interprétéecomme le remplacement du ligand H_2O par le ligand OH^-. Dans le cas des lanthanides et du bismuth(III) l'aspect coordinateur des hétéropolyanions XMo_{11} apparaît encore plus nettement et l'on ne peut plus raisonner en terme de structure complète ; ainsi dans le composé $(PMo_{11}O_{39})_2\ Ce^{III}$ l'hétéropolyanion se comporte comme un ligand tétradentate et la spectroscopie d'absorption infra-rouge montre que l'oxygène le plus proche du phosphore n'est pas coordiné au cérium.

Du point de vue analytique, la diversité des résultats obtenus lors du dosage d'éléments comme le silicium, le phosphore, le germanium ou l'arsenic ... suivant la nature du réducteur utilisé et les conditions opératoires est maintenant expliquée. La réduction d'un isomère $\alpha\text{-}XMo_{12}$ par un réducteur métallique Z, dont la forme oxydée peut se substituer au molybdène, conduit à des hétéropolyanions mixtes réduits du type $XMo_{12-n}\ Z_n$; ces dérivés évoluent en solution aqueuse et le produit d'évolution est toujours l'isomère $\beta\text{-}XMo_{12}$ réduit à 4 électrons. La nature des espèces intermédiaires formées pose d'autres problèmes et l'étude systématique de ces composés, liant l'irréversibilité du phénomène d'oxydo-réduction et les déformations dans la structure devrait permettre une meilleure compréhension du comportement des ligands hétéropolyanioniques.

Du point de vue de la réactivité de ces ligands, un essai d'interprétation de la réaction avec les cations des métaux de transition a été tentée. L'association sous forme d'agrégats ioniques est probable et, considérés comme composés de coordination, les hétéropolyanions à structure ouverte sont de remarquables ligands polycoordinateurs fortement chargés.

Ainsi, après avoir longtemps été considérés comme des curiosités à mi-chemin entre les ions simples et les petits polymères solubles, et étudiés dans cette optique très restreinte, les hétéropolyanions doivent être regardés comme des composés de coordination où l'association des octaèdres conduit à des édifices rarement rencontrés pour d'autres éléments. La variété des méthodes d'étude maintenant disponibles, en particulier l'étude des structures, permet de mieux comprendre certains aspects de leur comportement.

Annexe 1: Mise en évidence et préparation d'un 1-molybdo-1-stannate de sodium polymère.

V-A : INSUFFISANCE DES METHODES USUELLES DE DOSAGE DE L'ETAIN(IV) EN PRESENCE DE MOLYBDENE(VI).

Une méthode courante de dosage de l'étain(IV) est la gravimétrie. On précipite l'hydroxyde stannique par l'ammoniaque en présence de nitrate d'ammonium entre pH 5 et pH 6 (100). L'avantage de la méthode est la séparation de l'étain des autres éléments non hydrolysables à ce pH. Ce procédé semble, à priori, bien adapté au dosage de l'étain dans les composés mixtes $SiMo_{11}Sn$ étudiés aux chapîtres II et III. Il n'en est rien car le colloïde d'hydroxyde stannique contient du molybdène comme on peut facilement le vérifier à l'aide d'étalons. Le dosage par oxydation de l'étain(II) obtenu après réduction de l'étain(IV) ne peut être utilisé, le molybdène(VI) étant plus réductible que l'étain(IV) et présent en quantité importante dans les composés. Les méthodes colorimétriques s'avèrent également insuffisantes. Une meilleure connaissance du système molybdène(VI) - étain(IV) est donc nécessaire.

V-B : MISE EN EVIDENCE D'UN MOLYBDOSTANNATE

De nombreux hétéropolyanions molybdiques de la série 12 ont été décrits, comme nous l'avons souvent indiqué dans ce travail. L'hétéroatome n'occupe pas toujours un site tétraédrique, en particulier lorsque c'est un élément métallique : ex. $(Ce^{IV}Mo_{12}O_{40})^{8-}$. Un composé de ce type, où le métal est l'étain(IV) a été décrit par Rosenheim (112). Son existence reste douteuse et les résultats de Rosenheim n'ont pu être reproduits jusqu'à ce jour. L'existence d'un molybdostannate semblait malgré tout probable puisque l'introduction de chlorure stannique dans une solution de molybdate de sodium acidifiée à pH 5 se fait sans précipitation de l'hydroxyde stannique si le molybdène est en excès. Nous avons donc repris l'étude du système molybdène(VI) - étain(IV) dans cette zone de pH.

B-1 : Titrage d'une solution de molybdate de sodium par $SnCl_4$

Des quantités croissantes de chlorure stannique 0,99 M, en acide chlorhydrique 2M, sont introduites dans des solutions constituées de 0,5ml de molybdate de sodium 2M et de 100ml de tampon acétate de lithium 0,5M à pH 4. La force ionique est maintenue constante par du chlorure de lithium 0,5 M. L'étain s'hydrolyse partiellement lors de l'introduction mais le précipité d'hydroxyde stannique se redissout si l'on maintient les solutions une journée à 80°C, et si la quantité d'étain introduite ne dépasse pas 0,9 éq. d'étain par molybdène. Les solutions sont centrifugées 1h pour éliminer les polymères éventuellement formés et l'absorbance est mesurée à 300 et 325 nm. Les gels séparés et soigneusement lavés sont conservés pouranalyse (voir plus loin).

La variation d'absorbance en fonction de la quantité d'étain introduite est représentée fig. V-1. L'absorbance croît jusqu'à 0,9 éq. d'étain puis chute brutalement au delà de 1 éq. jusqu'à atteindre 5% de sa valeur maximum pour 1,2 éq ; elle reste ensuite croissante. Le spectre des solutions de rapport Sn/Mo inférieur à 1 est homothétique de celui de la solution témoin de molybdate.

L'étude polarographique confirme ces résultats. Le polarogramme des solutions, en tampon acétate de lithium 0,5M de pH 4, est initialement composé de deux vagues très inégales, de potentiels de demi-vague -0,20V et -0,56V, caractéristiques des espèces molybdiques à ce pH. Il conserve la même allure mais la hauteur de

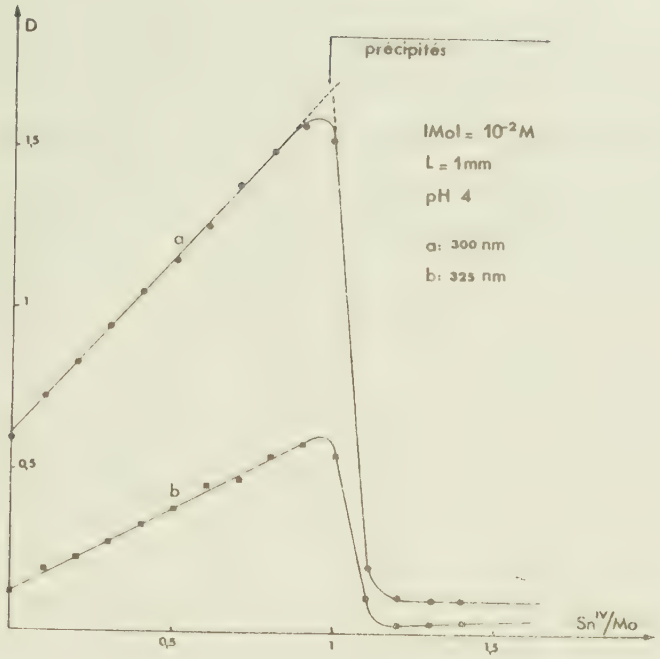


Fig. V-1 : Titrage spectrophotométrique du molybdate par l'étain.

la première vague reste constante jusqu'à 0,9 eq. d'étain introduits, tandis que la seconde vague décroît linéairement. Pour cette valeur le rapport des hauteurs est voisin de 2,3. Les deux vagues diminuent ensuite simultanément très rapidement et restent constantes au delà de 1,2 eq. Sn(IV) introduits fig. (V-2).

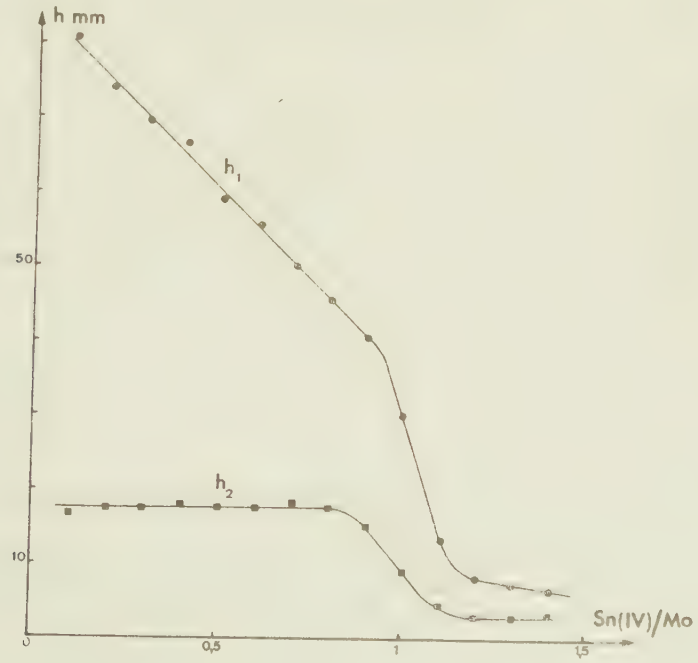


Fig. V-2 : Titrage polarographique du molybdate par l'étain.

A pH 4, il semble donc se former un complexe molybdostannique dont la composition est voisine de 1 étain(IV) pour 1 molybdène(VI).

Notons l'importance de la nature du cation dans cette étude puisqu'en tampon acétate de sodium, de même pH, les solutions se troublent dès l'introduction de 0,16 eq Sn(IV) par molybdène(VI).

B-2 : Préparation du 1-molybdo 1-stannate de sodium.

La préparation est réalisée en acétate de lithium. A 100ml d'une solution de molybdate de sodium 0,5 M on ajoute 45ml d'une solution de chlorure stannique 0,92 M dans l'acide chlorhydrique 2 M. L'introduction de l'étain doit être progressive (goutte à goutte) et l'excès d'acide introduit avec le réactif doit être neutralisé régulièrement au cours de la réaction par addition de formiate de lithium pour maintenir le pH de la solution entre 3,5 et 4. On introduit progressivement 100ml d'une solution de formiate 1,5M. L'étain s'hydrolyse partiellement mais l'hydroxyde se redissout complètement si l'on porte le mélange 1h au bain-marie à 80°C. Après refroidissement, jusqu'à température ambiante, le sel de sodium est précipité par addition de chlorure de sodium finement broyé, jusqu'à absence de précipitation de la liqueur surnageante. Après décantation, on filtre ; on lave par 30ml du mélange $\frac{1}{3}$ éthanol - $\frac{1}{3}$ eau pour entrainer l'excès de chlorure de sodium puis par 60ml d'éthanol. On sèche à l'éther éthylique puis on laisse 16h à l'étuve à 60°C. Une attention particulière doit être apportée au pH de la solution et à la granulométrie du chlorure de sodium sous peine d'obtenir un gel très difficile à séparer. La faible solubilité du sel de sodium explique que l'on ne puisse mettre en évidence ce composé dans un milieu riche en sodium (cf. B-1).

B-3 : Analyses

Les difficultés de séparation indiquées au paragraphe A s'expliquent par l'étendue du domaine de stabilité en pH de ce composé ; cette condition impose un dosage simultané du molybdène et de l'étain. Le dosage polarographique de ces élements sur électrode de mercure, en milieu chlorhydrique 5 M, a été retenu. Dans ce milieu, où le complexe est détruit, le molybdène(VI) présente une vague de réduction positive Mo(VI) $\longrightarrow$ Mo(III) et l'étain(IV)

deux vagues Sn(IV) ⟶ Sn(II) $E\frac{1}{2}$ = -0,28V, Sn(II) ⟶ Sn(O) $E\frac{1}{2}$ = -0,60 V. La concentration optimale est de 2,5 à 20.10^{-4}M pour les deux éléments, et le milieu est additionné de gélatine à 5% pour supprimer les maximums. Dans ces conditions, et compte tenu de l'oxydation du mercure en milieu chlorure, le palier correspondant à la réduction Mo(VI) ⟶Mo(III) est très peu perturbé par la vague Sn(IV) ⟶Sn(II) (fig. V-3). Si h_1 est la hauteur correspondant à la vague de réduction du molybdène(VI), h_2 celle

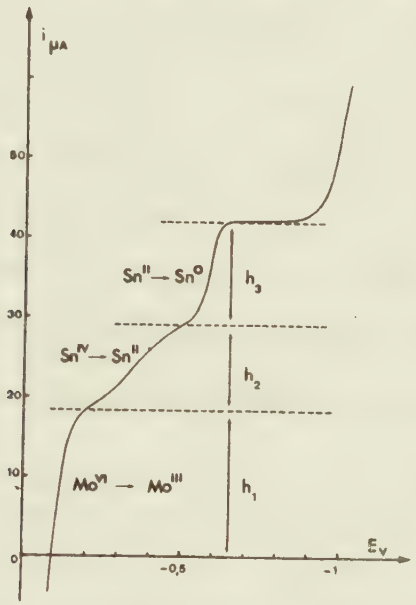


Fig. V-3 : Dosage polarographique de Mo (VI) et Sn (IV).

de la réduction de l'étain(IV) en étain(II) et h_3 celle de la réduction étain (II) - étain métal, on vérifie la proportionnalité de ces grandeurs aux concentrations pour les mélanges étain(IV) - molybdène(VI). Compte tenu du fait que h_1 correspond à une réduction par 3 électrons et h_2 et h_3 à une réduction par 2 électrons, la méthode reste d'une précision acceptable pour des rapports Mo/sn compris entre 0,2 et 4 ; en particulier elle est bien adaptée au cas présent.

Le sodium est dosé par spectroscopie d'émission.

Dans la pratique, la suite des opérations est la suivante : *une prise d'essai d'environ 100mg du composé SnMo est attaquée, à chaud, par 110ml d'acide chlorhydrique concentré pour détruire le complexe. Après refroidissement à température ambiante on ajuste à 250ml et ajoute 1,7ml de gélatine à 5‰. Après polarographie les valeurs h_1, h_2, h_3 reportées sur la courbe d'étalonnage*

fournissent les titres en molybdène et étain. La précision du dosage est améliorée en réalisant deux étalons de titres voisins de celui de l'échantillon, l'un inférieur l'autre supérieur. Pour doser le sodium on dissout 58mg du composé dans 1l d'eau bidistillée sur quartz.

Quelques résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	$Mo.10^4$	$Sn.10^4$	$Na.10^4$	Mo/Sn	Mo/Na	P.M. rapporté à Mo
1 (150mg/500ml)	7,87	7,15	3,90	1,10	2	382g
2 200mg/500	10,6	9,7	5,30	1,09	2	380g
3 197mg/500	13	12,25	6,52	1,06	2	288g
4 210mg/500	14,6	13,5	7,30	1,08	2	288g

Ils sont en accord avec une formule du type :

$(Sn_4Mo_4O_{21}Na_2)_n$ sans tenir compte de l'eau de constitution.

L'analyse des gels centrifugés au paragraphe B-1 fournit les rapports Mo/Sn = 1 pour la solution où l'on a introduit 1 éq. Sn(IV)/Mo(III)

Mo/Sn = 1,1 pour la solution où l'on a introduit 1,1 eq.SnIV

Mo/Sn = 1,2 pour la solution où l'on a introduit 1,2 éq.SnIV

Il s'agit soit de sels d'étain(IV) du composé précédent, soit, ce qui est le plus probable, de gels d'hydroxyde stannique adsorbant le composé.

B-4 : Titrage protométrique

Le titrage du sel de sodium par un acide fort ne met pas en évidence d'acidité faible. Le phénomène est réversible et le composé est stable jusqu'à pH 1. Le titrage par une base forte montre que le composé se détruit dès l'introduction d'une quantité de base supérieure à 0,2 eq. OH^- par étain. La courbe protométrique présente un saut pour 1,5 eq. OH^- (pH = 8,5) fig. V-4 ; ceci peut s'interpréter comme :

$$(Sn_4Mo_4O_{21}^{2-})_n + 6\ OH^- \longrightarrow n(4\ SnO_2 + 4\ MoO_4^{2-} + 3\ H_2O)$$

Au delà de pH 8,5 la courbe protométrique correspond à la dilution de la base forte en excès sans redissolution de l'oxyde.

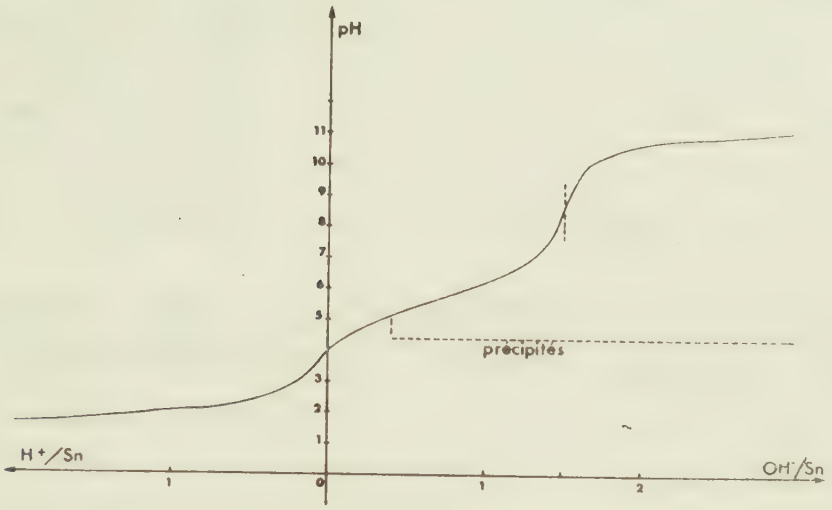


Fig. V-4 : Courbe de titrage protométrique du 1-molybdo 1-stannate.

B-5 : Polarographie.

Nous avons remarqué au paragraphe B-1 qu'à pH 4 le polarogramme du molybdostannate à l'allure de celui des espèces molybdiques à ce pH, c'est-à-dire 2 vagues catodiques à - 0,20 V et - 0,56 V mais de rapport voisin de deux, alors que pour le molybdène la première vague est très petite devant la seconde. De plus, alors que le polarogramme du molybdène(VI) évolue en fonction du pH et de la nature du tampon (113), ce qui s'explique par les équilibres entre espèces molybdiques, l'allure du polarogramme du molybdostannate reste inchangé, seuls les potentiels de demi-vague se déplaçant avec le pH (fig. V-5 et V-6). On peut penser qu'il s'agit des réductions Mo(VI) ⟶ Mo(V) Mo(V) ⟶ Mo(III) dans le complexe.

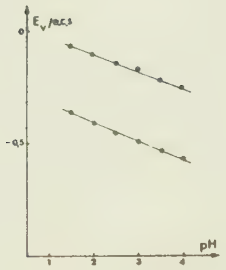


Fig. V-5 : variation des potentiels de demi-vague du molybdostannate avec le pH

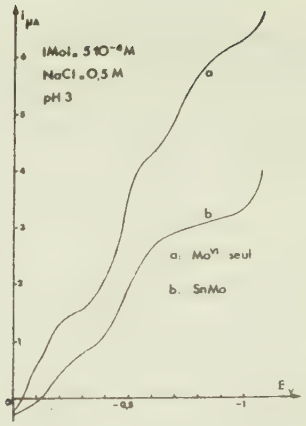


Fig. V-6 : Polarogramme du molybdostannate.

Une électrolyse à potentiel contrôlé correspondant au palier de la première vague montre la disparition progressive de celle-ci sans passage en région anodique ce qui indique l'irréversibilité de la réduction. La deuxième vague reste inchangée. La courbe donnant le potentiel de la solution en fonction du degré n de réduction (rapporté à Mo), présente un saut de potentiel pour n = 1 ; les potentiels sont instables. Parallèlement les spectres de la solution pour un degré d'avancement variable de la réduction présentent un point isobestique tandis qu'on note l'apparition d'une bande d'absorption intense à 300nm fig. V-7. La solution brunit tout au long de l'électrolyse. Au delà de n = 1 le complexe se détruit.

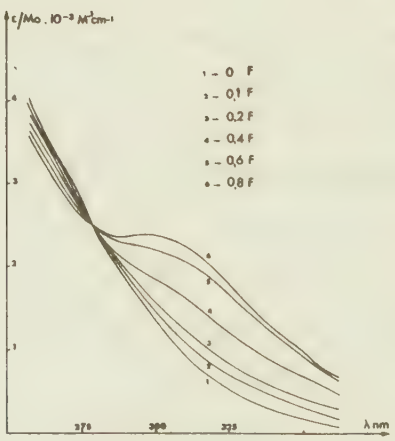


Fig. V-7 : Evolution du spectre du molybdostannate au cours de la réduction.

B-6 : Effet Mössbauer.

Le spectre de résonance "γ" est un spectre de composé d'étain(IV) sans dédoublement quadrupolaire.

V-C : DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE DU COMPOSE

Le comportement particulier du 1-molybdostannate de sodium incite à penser qu'il s'agit d'un ion très condensé. Ainsi le sel n'apparaît pas cristallisé et l'évaporation lente de ses solutions fournit toujours un verre jaunâtre contenant beaucoup d'eau. Une expérience d'électrophorèse sur papier, en tampon acétate de lithium 0,1 M de pH 4, dans un champ de 30 V par cm, montre que l'ion migre très faiblement par rapport aux polymolybdates.

L'étude de la vitesse de sédimentation par ultracentrifugation permet d'estimer la masse molaire par la méthode de Svedberg ; en effet si So est le coefficient de sédimentation et Do le coefficient de diffusion du soluté, $\bar{V}_2$ son volume molaire partiel

$$\bar{M}_{S,D} = \frac{So}{Do} \cdot \frac{RT}{1-\bar{V}_2\rho_1}$$ où ρ_1 est la masse spécifique

du solvant. Dans le chlorure de lithium 0,2 M à 293°K on obtient $S_o = 13{,}4.10^{-13}$ Svedberg $Do = 10^{-6} cm^2.s^{-1}$ $1-\bar{V}_2\rho_1 = 0{,}76$ $\bar{V}_2 = 0{,}24$ soit $\bar{M}_{S,D}$ de l'ordre de 43.10^3 g ; c'est-à-dire un composé polymère $(Sn_4Mo_4O_{21}Na_2)_x$ où x est de l'ordre de 30.

V-D : CONCLUSION

L'existence d'un composé polymère molyldostannique explique les difficultés rencontrées lors du dosage de l'étain en présence de molybdène si l'on ne prend pas de précautions particulières, mais on peut la mettre à profit pour doser l'étain en présence d'un gros excès de molybdène par précipitation d'un sel insoluble, d'ammonium ou de potassium, à pH 4. Des polymères de cette nature

ont été mis récemment en évidence dans le système Sn(IV) - W(VI) et Sn(IV) - Mo(VI) par Qureshi (114) dans le but d'obtenir des échangeurs d'ions ; mais la méthode de préparation par simple mélange équimolaire de solutions molybdiques et stanniques ne leur permet pas d'obtenir de bonnes conditions de reproductibilité ; contrairement à notre méthode. L'étude de ces systèmes également entreprise, indépendamment par Lefebvre (115) confirme nos résultats.

Annexe 2:

2a : EXPRESSION DE LA VITESSE DANS LE CAS D'UN EXCES DE REACTIF

Les équations (3) et (3') deviennent si A est en excès et en admettant Ki ≠ Ki'.

$$(3a)\quad b_o - b - x = p_o + \sum_1^m p_i$$

$$(3'a)\quad a_o - a - x = p_o + \sum_1^m (i+1)\, p_i$$

en utilisant (2) $p_i = K_o \left(\prod_1^i K_\ell\right) a^{i+1} b = p_o \left(\prod_1^i K_\ell\right) a^i$ et

$$(3a)\quad (b_o - x) = p_o + b + \sum_1^m p_o\, a^i \prod_1^i K_\ell = p_o \cdot \left(1 + \frac{1}{aK_o} + \sum_1^m a^i \prod_1^i K_\ell\right)$$

$$p_o = \frac{(b_o - x)\, aK_o}{1 + aK_o \left(1 + \sum_1^m a^i \prod_1^i K_\ell\right)}$$

$$v = \frac{dx}{dt} \quad k_o\, p_o + \sum_1^m k_i\, p_i = p_o \left(k_o + \sum_1^m k_i\, a^i \prod_1^i K_\ell\right)$$

$$v = (b_o - x)\, \frac{aK_o \left(k_o + \sum_1^m k_i\, a^i \prod_1^i K_\ell\right)}{1 + aK_o \left(1 + \sum_1^m a^i \prod_1^i K_\ell\right)}$$

2-b : EQUATION DE VITESSE DANS LE CAS DE LA STOECHIOMETRIE

Il faut intégrer une équation de la forme

$$(g) \quad -\frac{da}{dt} = a^2 \ (\alpha + \beta a)$$

La décomposition de l'expression $\frac{1}{a^2 \ (\alpha + \beta a)}$ en fraction rationnelle se fait simplement :

$$\frac{1}{a(\alpha+\beta a)} = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{1}{a} - \frac{\beta}{\alpha+\beta a}\right]$$

$$\frac{1}{a^2(\alpha+\beta a)} = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{1}{a^2} - \beta \frac{1}{a(\alpha+\beta a)}\right] = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{1}{a^2} - \frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{1}{a} - \frac{\beta}{\alpha+\beta a}\right)\right]$$

$$\frac{da}{a^2(\alpha+\beta a)} = \frac{1}{\alpha}\left[\frac{da}{a^2} - \frac{\beta}{\alpha}\frac{da}{a} + \frac{\beta^2}{\alpha}\frac{da}{\alpha+\beta a}\right]$$

$$\text{d'où} \quad -\alpha t \Big|_o^t = \left[-\frac{1}{a} - \frac{\beta}{\alpha} \text{Log } a + \frac{\beta}{\alpha} \log (\alpha+\beta a)\right]_o^t$$

$$(10) \quad \alpha t \Big|_o^t = \left[\frac{1}{a} - \frac{\beta}{\alpha} \text{Log } (\beta + \frac{\alpha}{a})\right]_o^t$$

Bibliographie:

1) L. MALAPRADE, Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, XIV, Masson et C°, (1959).

2) P. SOUCHAY : Ions minéraux condensés, Masson et C°, (1969).

3) T.J.R. WEAKLEY : Structure and bonding, 18, springer-Verlag, (1974).

4) L. PAULING : J. Am. Chem. Soc., 51, 2868, (1929).

5) J.F. KEGGIN : Nature, 131, 908, (1933).

6) P.M. SMITH : Thèse, Georgetown University (1972). Diss. Abst. Int. B, 32, 5136.

7) Y. SASAKI, A. KOBAYASHI : Bull. Chem. Soc. Jap. (1975) 48 (3) 885.

8) K. MATSUMOTO, A. KOBAYASHI, Y. SASAKI : Bull. Chem. Soc. Jap.

9) G. JOHANSON, Acta Chem. Scand. 14, 771, (1960)

10) J.S. ANDERSON : Nature 140, 850 (1937)

11) B. DAWSON : Acta Cryst., 6, (1953) 113

12) R. STRANDBERG : Acta. Chem. Scand. 1974), 28, 2 , 217.

13) G. HERVE, A. TEZE, R. CONTANT, J.M. FRUCHART : C.R. Acad. Sc. Paris, 278c, (1974), 199.

14) P. COURTIN : Rev. Chim. Min., 8, (1971) 75 et ib. 221

15) G. HERVE, A. TEZE : C.R. Acad. Sc. Paris, 275c, (1974), 1417.

16) P. SOUCHAY, A. TEZE, G. HERVE : C.R. Acad. Sc. Paris, 275c, (1972), 1013.

17) M. LEYRIE, J. MARTIN-FRERE, G. HERVE : C.R. Acad. Sc. Paris, 279C, (1974), 895.

18) P. SOUCHAY, M. LERAY, G. HERVE : C.R. Acad. Sc. Paris, 271C, (1970) 1337.
M. MICHELON et G. HERVE : C.R. Acad. Sc. Paris, 274C, (1972) 211.

19) R. MASSART : Ann. Chim. (1968), 3, 507.

20) R. MASSART : Ann. Chim., (1969), 4, 285.

21) R. MASSART : Ann. Chim., (1969), 4, 365.

22) R. MASSART : Ann. Chim., (1969), 4, 441.

23) P. SOUCHAY, R. MASSART, G. HERVE : Review of Polarography Japan, 14, (1967), 270.

24) R. MASSART, G. HERVE : Rev. Chim. Min., 5, (1968) 501.

25) J.P. LAUNAY, R. MASSART, P. SOUCHAY : J. Less. Common. Metals, 36, (1974), 139.

26) R. CONTANT, J.M. FRUCHART : Rev. Chim. Min. (1974), 11, 123.

27) R. CONTANT : Bull. Soc. Chim. Fr. (1973), 12, 3277.

28) P. SOUCHAY, R. CONTANT : Bull. Soc. Chim. Fr. (1973), 12, 3287.

29) R. CONTANT : C.R. Acad. Sc. Paris, 267C, (1968), 1479; ib., 265C, (1967), 723.

30) M. LEYRIE, M. FOURNIER, R. MASSART : C.R. Acad. Sc. Paris, 273C, (1971) 1569.

31) H.T. EVANS JR : Perspectives in Structural Chemistry, 4, G. Wiley (1971).

32) J.P. LAUNAY, R. MASSART, G. HERVE, J.M. FRUCHART : J. Inorg. Nucl. Chem. (en cours de parution).

33) G.M. TOURNE : C.R. Acad. Sc. Paris, 266C, (1968) 702

34) T.J.R. WEAKLEY, Malik S.A., J. Inorg. Nucl. Chem. 358, (1968), 82.

35) M. PETIT, R. MASSART : C.R. Acad. Sc. Paris, 268C, (1969) 1860.

36) L.C.W. BAKER, V.S. BAKER, K. ERIKS, M.T. POPE, M. SHIBATA, O. ROLLINS, J.H. FANG, L.L. KOH : J. Am. Chem. Soc., 88, (1966) 23

37) T.J.R. WEAKLEY, S.A. MALIK : J. Inorg. Nucl. Chem., 29, (1967) 293

38) S.A. MALIK, T.J.R. WEAKLEY : J. Chem. Soc. A. (1968), 2647.

39) C. TOURNE, G. TOURNE : Bull. Soc. Chim. Fr. (1969) 1124.

40) C. TOURNE, G. TOURNE, S.A. MALIK, TJR WEAKLEY : J. Inorg. Nucl. Chem., 32, (1970) 3875.

41) R. RIPAN, D. STANESCU : Rev. Chim. Min., 4, (1967) 899.

42) R. RIPAN, M. PUSCASIU : Z. Anorg. Allgem. Chem. 350 (1968) 333.

43) A. TEZE, P. SOUCHAY : Rev. Chim. Min. (1970) 539.

44) M. BIQUARD, M. LAMACHE : Bull. Soc. Chim. Fr., 32, (1971).

45) L. MALAPRADE : Ann. Chim. 11, (1929), 159.

46) P. SOUCHAY, A. TCHAKIRIAN : Ann. Chim. 12, 1, (1946) 248.

47) P. COURTIN, G. BERTHO, F. CHAUVEAU, B. CHARRETON : Chim.Anal. (1965), 47, 17.

48) W.J. ARCHIBALD : J. Phys. Chem. 51 (1947), 1204.

49) PARMENTIER : C.R. Acad. Sc. Paris, 104, 686 (1887).

50) GIBBS : Ann. Chem. J., 3, 402, (1882).

51) A. ROSENHEIM, A. TRAUBE : Z. Anorg. Chem. 91, 75, (1915).

52) L. PETTERSON : Chem. Scripta, (1975), 4, 145.

53) R. STRANDBERG : Acta. Chem. Scand. (1973), 27, 3, 1004.

54) J. FISCHER, L. RICARD, P. TOLEDANO : (1974) 9, 941.

55) H. D'AMOUR, R. ALLMANN : Naturwiss, (1974), 61, 1, 31.

56) R. CONTANT : Communication personnelle.

57) R. THOUVENOT, C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF : C.R. Acad. Sc. Paris, 278C, (1974) 857.

58) R. THOUVENOT, C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, P. SOUCHAY : C.R. Acad. Sc. Paris, 278C, (1974) 455.

59) C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, R. THOUVENOT, R. FRANCK : C.R. Acad. Sc. Paris, 280C, (1975) 751.

60) M. BIQUARD, P. SOUCHAY; Bull. Soc. Chim. Fr. (1971) 437.

61) H. COPAUX : Bull. Soc. Chim. Fr. (1908), 3, 101.

62) P. SOUCHAY : Bull. Soc. Chim. Fr. (1951) 365.

63) R. THOUVENOT, C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF ; à paraître.

64) M. JEAN : Chim. Anal. 37, (1955), 125.

65) W. SONNENSCHEIN : Z. Anal. Chem. 16, 8, (1958) 18.

66) JEFFERY, WILSON : Analyst. 85, (1960), 478.

67) T. TAKASHI, S. MIYAKE, Talanta, 4, (1960) 1.

68) K. FUKKER, A. HEGEDUS : Mikrochimica Acta, (1961) 227.

69) L.H. ANDERSON : Arkiv. Kem. : 19, (1962) 223.

70) L. MALAPRADE, D. BURNEL, D. HAUDEN : C.R. Acad. Sc. Paris, 255C (1962), 3423.

71) L. BRAICOVITCH, M.F. LANDI : Métal. Ital. 55, (1963) 349.

72) I.B. MORRISON, A.L. WILSON : Analyst, 88, (1963) 88.

73) T. SKERLAK, T. RIBAR, B. SKUNDRIC : Glasnik Drustva Hemicara Technol. N.R. Bosne Hercegovine 9, (1960) 19, 23; 11, (1962) 31.

74) F.P. SUDAKOV, V.I. KLITINA, N.T. MASHOVA : Zh. Anal. Khim. 21, (1966) 1089.

75) Z.F. SHAKOVA, E.N. DOROKAVA, N.K. CHUYAN : Zh. Anal. Khim. 21, (1966), 707.

76) pour une revue détaillée voir :
P. SOUCHAY, ions minéraux condensés, Masson 1969
NIKITINA , Heteropolycompounds - Gasatomizdat - Moscow (1962)
BOULIN ,Hétéropolyacides, Chim. Anal. Paris (1969)51, 8, 369.

77) J.D.H. STRICKLAND : J. Am. Chem. Soc. 74, (1952) 876.

78) D. HAUDEN : Thèse de 3e cycle, Nancy (1961).

79) B.P. SEN, S.N. CHATTERJE : Anal. Chem. 38, 4, 536 (1966)
Anal. Chem. 38, 4, 1587 (1966).

80) N.A. POLOTEBNOVA, DANILURA, Y.A. NEIMARK : Sb. Nauch. Statei. Kishirā Gos. Univ. Estestu. Mat. Nanki, (1969) 130, 6.

81) N.A. POLOTEBNOVA, FURTUNE : Zh. Neorg. Khim. (1969) 4, 1, 3063.

82) L.G. HARGIS : Anal. Chem. 42, 13, (1970) 1497.

83) E.N. DOROKHOVA, E.D. SHIGINA : Zh. Neorg. Khim. (1971) 16, 9, 2554.

84) F. ALT, F. UMLAND : Fresenins' Z. Anal. Chem. (1970) 251, 2, 95.

85) A. HALAZ, E. PUNGOR, Magy. Kem. Foly. (1970); 76, 10, 500, ib 494.

86) R. KOLLAR, PLICHON, SAULNIER : J. Electroanol. Chem. (1970) 27, 2, 233.

87) A.I. KOKORIN : J. Gen. Chem. U.S.S.R. (1954), 24, 967.

88) MOTORKINA, Zh. Neorg. Khim. (1957), 2, 92.

89) R.E. KITSON, M.G. MELLON, Ind. Eng. Chem. (1944), 16, 379.

90) R. MASSART, M. FOURNIER, P. SOUCHAY : C.R. Acad. Sc. Paris 267C (1968), 1805 et 272C, (1971) 451.

91) M. LEYRIE, Thèse de 3e cycle, Paris (1972).

92) J.M. FRUCHART, à paraître.

93) S. OSTROWESKY ,Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 1003.

94) A. TEZE, Thèse, Paris (1973).

95) KITSON M.G. MELLON voir (89)

96) M. PETIT, M. LAMACHE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1971) 37.

97) A. TEZE, P. SOUCHAY : C.R. Acad. Sc. Paris, 276C, (1973) 1525.

98) L.C.W. BAKER, J.S. FIGGIS : J. Am. Chem. Soc. 92, (1970) 3794.

99) T.J.R. WEAKLEY, J. Chem. Soc. (1973) 341.

100) G. CHARLOT : Analyse quantitative Minérale, Masson, Paris. 1973

101) C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, R. THOUVENOT à paraître.

102) T.J.R. WEAKLEY, PEACOK : J. Chem. Soc. (1971) A, 1836.

103) T.J.R. WEAKLEY, PEACOK ,ib.

104) M.T. POPE, Inorg. Chem. 13, (3), 1974, 747.

105) S.J. LIPPARD : Progress in inorganic chemistry, Interscience Publishers (1967).

106) C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, R. THOUVENOT, voir 101.

107) L. MEITES, Polarographie techniques, 2e édition, Interscience publishers, New-York, (1967).

108) Y. DROMZE, Communication Personnelle.

109) S. PULVAIN, Rapport DEA, Paris, 1974.

110) M. LEYRIE, A. TEZE, résultats non publiés.

111) R. CONTANT, Communication personnelle.

112) A. ROSENHEIM; Z. Anorg. Chem. 96, 141, (1916).

113) M. LAMACHE, M. CADIOT, P. SOUCHAY : J. Chim. Phys. (1968) 65, 12, 1921.

114) M. QURESHI, HUSAIN, GUPTA : J. Chem. Soc. (A), (1971), 29.

115) J. LEFEBVRE, Communication Personnelle.

116) M.L. HUGHES, M.N. TOBE : J. Chem. Soc. (1965) 1204.
H. TAUBE, F.A. POSEY, J.A.C.S. (1953), 20, 1463.
S. WINSTEIN, G.C. ROBINSON, J.A.C.S. (1958) , 5, 169.
J.O.M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry (1) A Plenum / Rosetta Edition, p. 175.

117) R. MASSART, Thèse Paris, 1967 ; voir aussi (19)